



Fusion en creuset froid et pulvérisation de carbure de tungstène

Pierre Brunet

► To cite this version:

Pierre Brunet. Fusion en creuset froid et pulvérisation de carbure de tungstène. Electromagnétisme. INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, 1987. Français. NNT: . tel-01340169

HAL Id: tel-01340169

<https://hal.science/tel-01340169>

Submitted on 30 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée par

Pierre BRUNET

pour obtenir le grade de DOCTEUR INGENIEUR

de L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

(arrêté ministériel du 5 juillet 1984)

Spécialité : Métallurgie

Fusion en creuset froid et pulvérisation de carbure de tungstène

Soutenue le 13 octobre 1987 devant la Commission d'Examen

J.C. JOUBERT
J. BIGOT

F. DURAND
G. MAYBON

R. PERRIER de la BATHIE

Professeur INPG, ENSIEG
Directeur de Recherche CNRS
Vitry sur Seine

Professeur INPG, MADYLAM-ENSEEG
P.D.G. TECHNOGENIA
Saint Jorioz

Ingénieur CNRS
Laboratoire L. NEEL, Grenoble

Président
Examineur

Examineur
Examineur

Examineur

SOMMAIRE

Préambule	3
Remerciements	4
Introduction	6
1 - Les phases du système carbone tungstène et leurs équilibres	10
2 - Le chauffage par induction	23
3 - Optimisation de la fusion en creuset froid appliquée au mélange carbone tungstène	40
4 - Procédés de pulvérisation d'alliages métalliques fondus	63
5 - Analyse de la pulvérisation par rouleau tournant	71
6 - Modélisation de la solidification des gouttes	92
7 - Structures métallurgiques des produits fondus	119
CONCLUSION	144
A1 - Estimation des propriétés physico-chimiques	147
A2 - Fonction d'IVANTSOV et approximations	151
A3 - Croissance à l'échelle du grain	153
Références bibliographiques	158
TABLE DES MATIERES	165
Figures	
Tableaux	

PREAMBULE

Ce travail est l'aboutissement d'un projet imaginé par Fortunat ESNAULT.

La mise au point de la fusion en creuset froid et de la pulvérisation par rouleau tournant a été effectuée au laboratoire Louis NEEL avec René PERRIER de la BATHIE, ingénieur au CNRS.

Le développement du four industriel a été réalisé dans les locaux de la Société TECHNOGENIA grâce à l'appui de Guy MAYBON, P.D.G.

La modélisation de la solidification et la rédaction finale de ce mémoire ont été conduites au laboratoire MADYLAM, avec Francis DURAND, professeur à l'I.N.P. Grenoble.

Les observations micrographiques et la discussion des structures métallurgiques ont été faites avec Madeleine DURAND-CHARRE, maître de conférence à l'I.N.P. Grenoble.

Ce projet a été financé par la Société TECHNOGENIA avec l'aide de l'agence nationale de valorisation de la recherche et celle de l'association nationale de la recherche technique.

REMERCIEMENTS

L'enthousiasme des débuts, la confiance, la foi de tous les moments,
les conversations entre deux portes, les petits coups de mains, les appuis
de dernière heure, les tâches obscures.

Merci

INTRODUCTION

1 - CONTEXTE TECHNIQUE

Dans l'industrie minérale, les protections contre l'usure par abrasion sont constituées d'aciers durs, de fontes alliées anti-abrasion ou même de stellites qui sont habituellement des alliages cobalt chrome tungstène. Pour les abrasions les plus sévères on fait appel à des revêtements composites bâtis à partir de matériaux durs.

Parmi ces matériaux les carbures, et particulièrement le carbure de tungstène, ont joué un rôle prépondérant. L'exemple le plus connu est celui des pastilles de carbure de tungstène fritté brasées sur l'outillage à protéger. Dans ce cas, la phase dure est le carbure WC (6% de carbone en poids), lié par un film de cobalt. Nous nous intéressons à une utilisation nouvelle où la phase dure est un alliage carbone tungstène fondu et où la liaison entre les grains durs est réalisée par une brasure (base nickel) au dépôt.

Le mélange fondu est beaucoup plus dur que le carbure WC fritté. Cependant son élaboration est nettement plus difficile en raison de son caractère réfractaire. Dans la technique traditionnelle le mélange de poudre de tungstène et de carbone (3,9% de carbone en poids) est fondu dans un four à induction à creuset graphite. Le chauffage s'opère d'abord sur le creuset lui-même puis la chaleur est transmise progressivement au mélange. La fusion du mélange intervient vers 2750°C. La coulée (10 kg) s'opère sur une plaque de cuivre refroidie. Les lingots sont par la suite broyés et tamisés. Cette procédure comporte de nombreux inconvénients :

- Le creuset s'use en apportant du carbone au mélange et en s'oxydant. Son remplacement entraîne des opérations longues et fastidieuses.
- Le taux de carbone du mélange est fixé de manière à obtenir une usure du creuset minimale et une bonne fluidité du métal liquide.
- Le creuset doit être soigneusement isolé thermiquement. Les matériaux utilisés doivent pouvoir supporter les hautes températures et les changements brutaux de température. Seul le noir de carbone supporte ces contraintes et son utilisation ajoute un caractère insalubre.
- La vitesse de refroidissement est limitée par la grosse quantité de métal liquide à solidifier.
- Les particules de carbure de tungstène fondu concassé présentent une forme anguleuse, en outre, elles contiennent des fragments d'acier provenant des opérations de boyage.

2 - OBJECTIFS DE L'ETUDE

L'objectif de cette étude est de réaliser la fusion du carbure de tungstène à l'aide d'un four à creuset froid et de pulvériser le produit fondu.

La fusion en creuset froid est un procédé très utilisé à l'échelle du laboratoire mais qui au niveau industriel en est encore au stade du développement. Son caractère non polluant le rend très séduisant pour fondre les matériaux réfractaires. Nous nous proposons de substituer au procédé classique, la fusion par induction sur un mélange de poudre extrudé. L'opération d'extrusion transforme le mélange pulvérulent en un assemblage compact et légèrement conducteur de l'électricité. Cette faculté autorise le chauffage par induction directe en creuset froid.

La fusion en creuset froid apporte un degré de liberté supplémentaire. En effet l'absence de carbone au sein même du creuset autorise la fusion de toutes les compositions de carbone. Dans la réalité, seules les compositions contenant moins de 42 atomes % de carbone restent homogènes après la solidification.

Avec le creuset froid le métal fondu coule par petite quantité par un processus semi-continu. Il est alors possible de le pulvériser avant la solidification. Le produit final est obtenu directement sous forme de sphérules. Le refroidissement du métal liquide devient plus rapide et il est possible de ralentir certaines décompositions en phase solide préjudiciables à la dureté finale du produit.

Dans le revêtement anti-usure que nous utilisons, les particules de carbure sont entassées en une sorte de blindage noyé dans la brasure qui forme une matrice. La forme sphérique du carbure prend alors une grande importance. L'empilement prend spontanément la configuration la plus compacte d'une part. D'autre part, il est aisé de comprendre que la forme sphérique donne moins prise à l'usure par frottement ou abrasion mécanique.

3 - SCHEMA DE L'ANALYSE

Dans l'optique d'une étude métallographique des produits fondus, nous passons en revue les phases du système carbone tungstène à travers les études antérieures.

Puis nous rappelons le principe du chauffage par induction et son application particulière au creuset froid.

Nous décrivons la mise au point et l'optimisation du creuset froid. Nous insistons sur le processus d'extrusion et les caractéristiques qui conduisent à des extrudés susceptibles d'être fondus en creuset froid.

Les procédés de pulvérisation des métaux fondus sont évoqués pour resituer la méthode de pulvérisation retenue.

L'analyse de la pulvérisation par rouleau met en valeur l'importance de la surchauffe du métal fondu et de la première étape de solidification. Nous faisons également une étude de taille des particules et nous la corrélons aux paramètres opératoires grâce à une mesure de la tension superficielle.

Nous modélisons la solidification dendritique équiaxe des gouttes de métal liquide au moyen d'un modèle microscopique de calcul de rayon de dendrite et de vitesse de croissance relié à un modèle de refroidissement à l'échelle de la goutte elle-même. Les résultats du calcul sont étendus à la maturation des branches de dendrite dans le but d'établir une corrélation avec les observations micrographiques.

Dans une étape finale nous discutons les structures métallurgiques obtenues par rapport aux diagrammes de phases peu nombreux précédemment publiés. Nous analysons l'importance de la composition chimique des alliages et de la vitesse de refroidissement sur les structures et sur la dureté des produits obtenus.

CHAPITRE - 1 -

LES PHASES DU SYSTEME CARBONE TUNGSTENE ET LEURS EQUILIBRES

1 - LES PHASES

Le système carbone tungstène a été l'objet de plusieurs études. Cependant le diagramme d'équilibre de ses phases reste difficile à établir. Plusieurs phases ne sont stables qu'à haute température ; leur observation est malaisée.

Les auteurs s'accordent à considérer trois phases intermédiaires le monocarbure WC, l'hémicarbure W₂C et le carbure cubique alpha WC_{1-x}. L'hémicarbure de tungstène W₂C existe sous trois formes qui diffèrent par l'arrangement du carbone seulement. Le tableau 1.1. décrit la structure cristalline du tungstène et des différents carbures de tungstène.

Phase	structure	groupe d'espace	type	paramètres de maille (nm)		référence	microdureté VICKERS (kg/mm ²) (SARA 1965)	résistivité électrique à 20°C (μΩ.m) (Métals Hand-Book) 1979
				a	c			
W	cubique centrée	Im 3 m	A2	31,6522		PARRISH 1960	470	0,053
gamma W ₂ C	hexagonale compacte	P63	L'3	30,01	47,28	RUDY 1966		
bêta W ₂ C	hexagonale compacte	P31 m	epsilon Fe ₂ N	51,809 (2)	47,216 (4)	LÖNNBERG 1986		
alpha W ₂ C	hexagonale compacte	P3m1	anti CdI ₂	29,8	47,1	MORTON 1972	1450	0,757
				29,9704(9)	47,2793	Nat. bur. Stand. 1984		(PASTOR 1979)
alpha WC _{1-x} x = 0	cubique faces centrées	Fm3m	NaCl	42,48		KRAINER 1967		
WC	hexagonale simple	P6m2	WC	29,065	28,366	LECIEJEWICZ 1961	2085	0,192
								(PASTOR 1979)

Tableau 1.1. Structure cristalline du tungstène et des carbures de tungstène.

2 - LE TUNGSTENE

Dans la classification périodique, le tungstène est un métal de transition à orbitale d incomplète (5d⁴ 6s²) du sous groupe VI B. C'est un métal rare ; sa teneur dans l'écorce terrestre ne dépasse pas 1.10^{-4} %. C'est un métal nouveau puisqu'il a été isolé au milieu du 18e siècle et que l'on a commencé à reconnaître l'intérêt des aciers au tungstène à partir de 1860 seulement.

Le tungstène figure parmi les métaux les plus réfractaires. Sa température de fusion 3423°C (RUDY 1966) et sa faible volatilité expliquent son utilisation dans la fabrication de filaments et contacts électriques. C'est d'ailleurs le développement de l'industrie des lampes à

incandescence qui a provoqué le grand essor de l'industrie du tungstène dès 1904. Le tungstène est présent dans presque tous les contacts électriques surtout ceux qui sont le siège d'étincelles ou d'arcs fréquents. On le retrouve ainsi dans les contacts de circuit d'allumage, de rupteur, de régulateur de tension, d'éclateur et de démarreur. Associé au cuivre ou à l'argent par métallurgie des poudres, le tungstène constitue des électrodes génératrices d'arcs. Le tungstène est également très utilisé pour la fabrication des filaments émetteurs d'électrons, notamment dans les tubes cathodiques. Le tungstène a une densité élevée 19,3 g/cm³. Cela explique qu'on l'utilise aussi pour constituer des dispositifs amortisseurs de vibration et des contrepoids. Il est également très utilisé dans des alliages avec du nickel et du fer pour constituer des projectiles perforants.

Cependant les deux utilisations principales du tungstène sont la production d'aciers alliés au tungstène et l'industrie des carbures (la production de WC concerne 67% de la production totale de tungstène) (CHRETIEN 1959, KIRK-OTHMER 1983).

3 - LE CARBURE DE TUNGSTENE

Le carbone et le tungstène figurent parmi les éléments connus les plus réfractaires puisque leur température de fusion dépasse 3400°C. Les carbures de tungstène WC et W₂C ont une grande dureté, de bonnes conductivités électrique et thermique. Ils ont une grande stabilité chimique. Ces propriétés en ont fait des matériaux de choix dans les utilisations à haute température et sous forte abrasion.

C'est Henri MOISSAN qui le premier réussit à élaborer du carbure de tungstène par fusion à l'arc du mélange de poudres de tungstène et de carbone dans un creuset en graphite en 1893.

Mais les premières applications de carbure réfractaire fondu n'apparurent qu'en 1909. A partir de là, les carbures réfractaires ont été utilisés comme substituts de l'alumine, du saphir et du diamant notamment pour la fabrication de filières d'étirage.



3 - 1 - "LE CARBURE DE TUNGSTENE FRITTE"

La fragilité des carbures a cependant conduit à les inclure dans des alliages de tenacité plus élevée.

C'est SCHRÖTER qui posa les bases des carbures de tungstène frittés ou cémentés (cemented carbides en anglais ou, Hartmetalle en allemand). Ces matériaux sont un assemblage composite de grains de carbure WC (contenant 6,13% en poids de carbone) et d'une matrice de cobalt ductile et tenace. Ils sont obtenus par frittage et compression à chaud. Le processus de frittage est compliqué et nous ne chercherons pas à rendre compte de tous les phénomènes qui y participent.

La poudre de carbure de tungstène WC est obtenue en portant le mélange de poudre de tungstène et de carbone à 1700°C sous hydrogène. Le carbure WC se forme directement en phase solide. La poudre de carbure WC est mélangée à la poudre de cobalt (de 3 à 16% en poids selon les utilisations) puis comprimée sur 300 bars. L'ensemble est porté quelques heures à 1400°C. A cette température le cobalt ne fond pas puisque sa température de fusion est de 1492°C. Cependant dès 600°C, il dissout une partie du carbure de tungstène en phase solide. Il se forme une solution solide qui va s'enrichir progressivement en WC et parallèlement devenir liquide. Le liquide contribue au réarrangement et à la densification des particules de carbure. Au refroidissement le carbure WC reprécipite sur les particules non dissoutes. Les fabrications industrielles contiennent en général d'autres carbures ou plusieurs carbures comme TiC, TaC, VC, Nb C, Cr₃C₂, Mo₂C, etc. Les carbures contenant une phase liante que nous appellerons "carbures frittés" représentent la principale application des carbures et la plus répandue notamment pour la coupe des métaux, le forage, les pièces d'usure et le matriçage. (SCHWARZKOPF, 1960)

3 - 2 - LE CARBURE DE TUNGSTENE, FONDU

Dans la présente étude nous nous intéressons au mélange carbone tungstène et plus précisément aux mélanges susceptibles de donner du carbure de tungstène fondu. Ce terme recouvre au moins 2 carbures WC et W₂C. Le monocarbure WC est plus dur que l'hémi-carbure W₂C, mais il se décompose à haute température (2780°C). Cela explique qu'on le produise par frittage. Par ailleurs les carbures de tungstène purs c'est à dire sans liant ductile sont légèrement plus durs (Tableau 1.2.) et s'imposent dans toutes les utilisations ne nécessitant pas une tenacité élevée. L'avantage du carbure de tungstène WC, sur les autres carbures est son caractère métallique marqué (LOWTHER 1984), qui le rend soudable.

Matériau	Microdureté - Vickers Kg/mm ²
Carbure de bore	3700
Carbure de silicium	3500
Carbure de tungstène fondu	3000
Alumine frittée	2800
Carbure de tungstène pur fritté	2200
WC 94% Co 6% grain fin	1600 - 1700

Tableau 1.2. Dureté des carbures d'après SCHWARZKOPF 1960.

4 - DIAGRAMME DE PHASES CARBONE TUNGSTENE

Le diagramme de phases carbone tungstène est très difficile à établir puisque plusieurs phases ne sont stables qu'à très haute température. L'existence des deux carbures WC et W_2C a été reconnue et établie par de nombreux auteurs (HANSEN, 1960).

BECKER (1928) puis LANDER (1948) et à leur suite GOLDSCHMIDT (1963) observent une troisième phase qu'ils attribuent à une modification de W_2C à haute température.

Dès 1930, SYKES détermine la température de fusion de l'alliage carbone tungstène jusqu'à 9% en poids de carbone (Figure 1.1.) et établit un diagramme basé sur W_2C et WC.

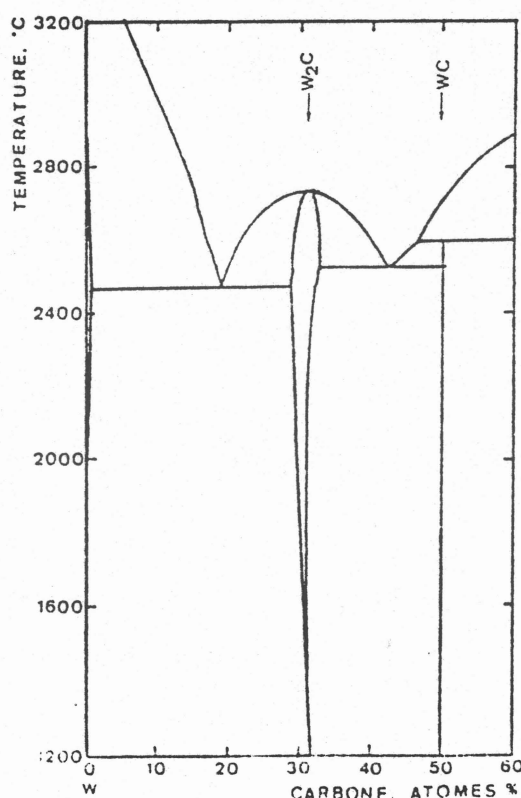


Figure 1.1. Diagramme W-C d'après SYKES 1930.

Des formes instables comme W_3C , W_5C_2 , W_5C_3 et W_3C_2 ont été plusieurs fois suggérées.

En 1961 DOLLOFF ne retient que l'existence de W_5C_3 et propose le diagramme suivant :

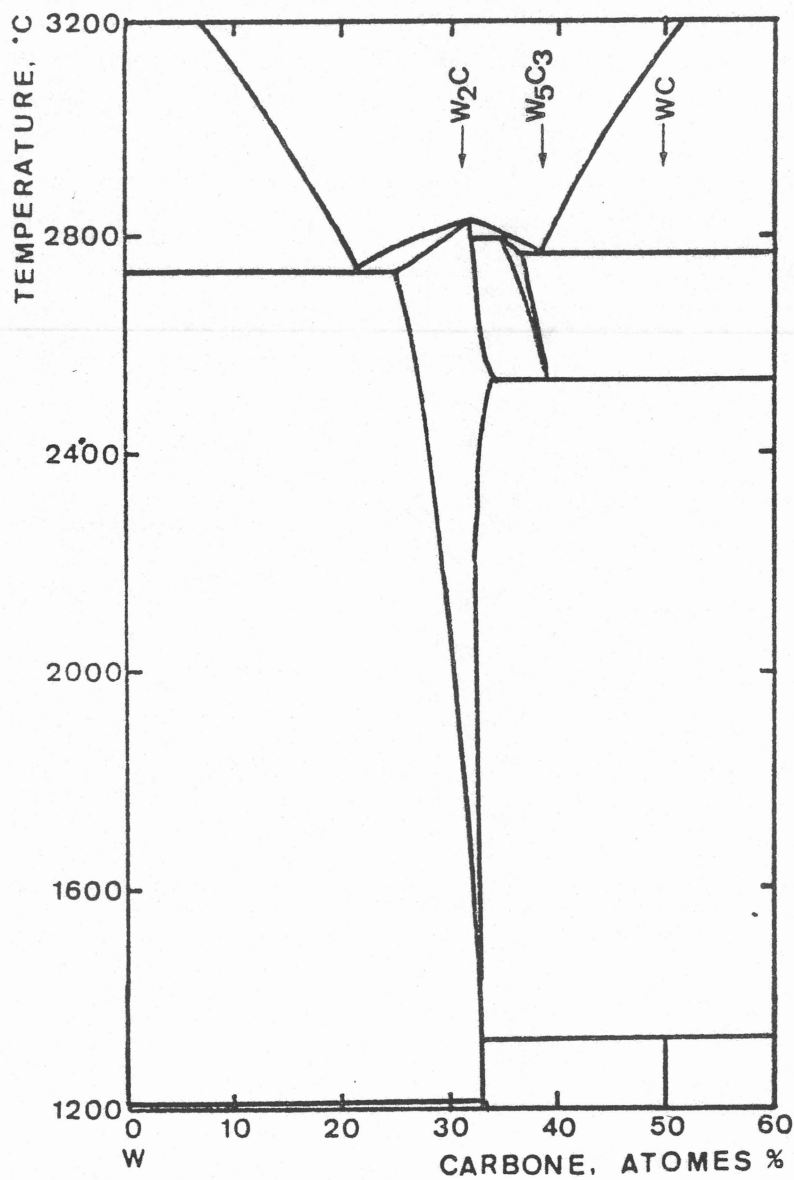


Figure 1.2. Diagramme W-C d'après DOLLOFF 1961

En 1965, dans une étude concernant les équilibres de phase entre les métaux réfractaires des groupes IV, V et VI et le carbone, SARA détermine une nouvelle phase bêta WC cubique à faces centrées qu'il ne réussit que partiellement à conserver à température ambiante. Son diagramme de phases (figure 1.3) est peu différent de celui de DOLLOFF.

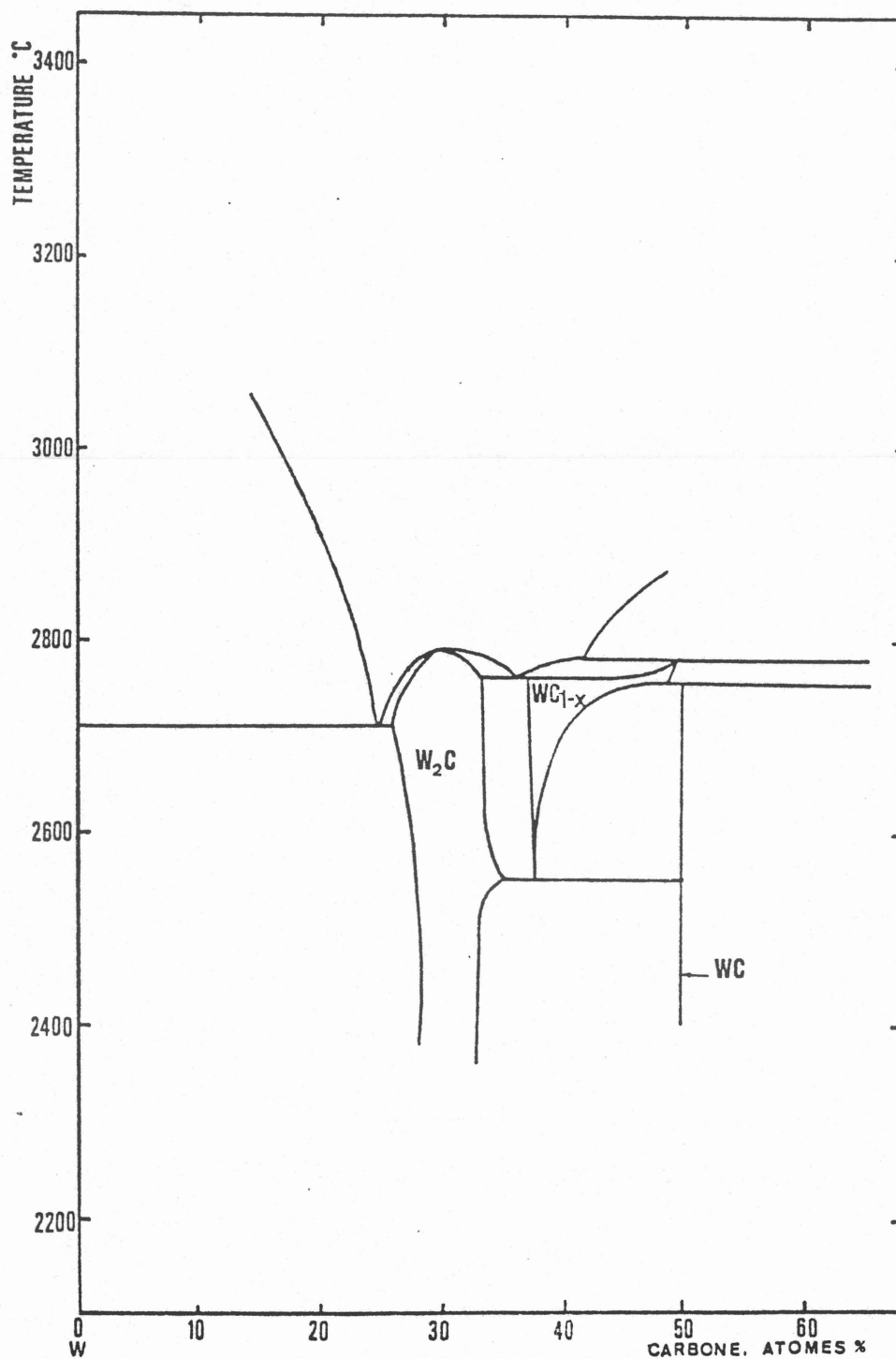


Figure 1.3. Diagramme W-C d'après SARA 1965

En 1966 RUDY détermine expérimentalement un autre diagramme de phases faisant aussi intervenir une phase cubique à faces centrées, présente à haute température, qu'il désigne par α WC_{1-x} (Figure 1.5.). Son domaine d'homogénéité est légèrement plus restreint que celui déterminé par SARA (Figure 1.4.)

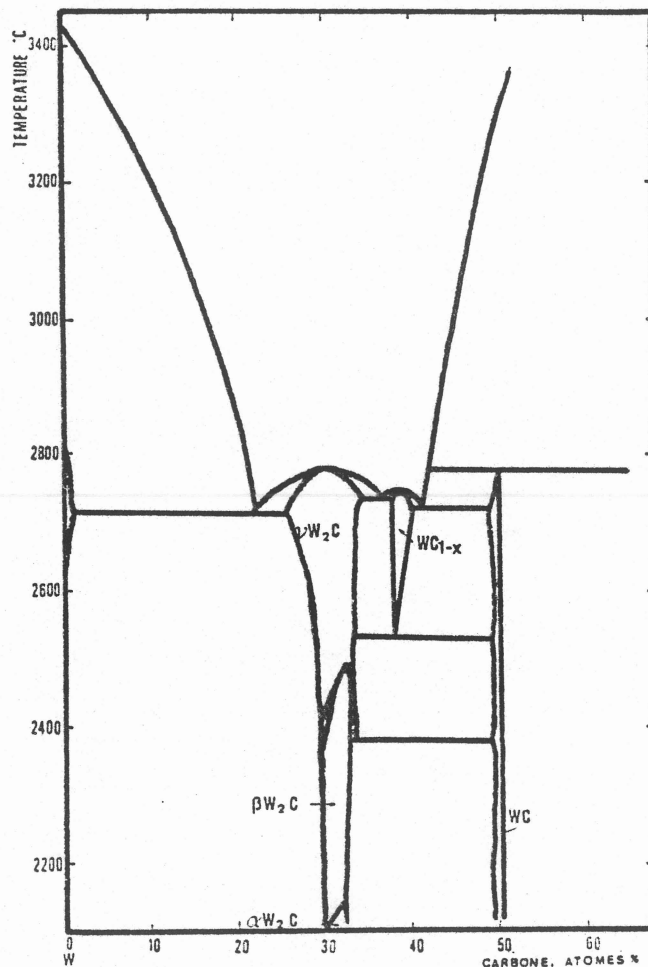


Figure 1.4. Diagramme de phases W-C d'après RUDY 1969

Le diagramme de phases généralement retenu est basé sur ces deux dernières recherches expérimentales qui font autorité en raison de l'ampleur des moyens utilisés.

SARA a fait appel à un appareil d'analyse thermique différentielle relativement compliqué (GOTON, 1963) basé sur un thermocouple graphite et graphite bore capable de fonctionner jusqu'à 3000°C (WESTBROOK 1960). Parallèlement il a utilisé la métallographie sur des échantillons trempés.

Outre la diffraction de rayons X et l'analyse chimique, RUDY a fait également appel à l'analyse thermique différentielle. L'appareil utilisé (HEETDERKS, 1965) est d'une très grande sensibilité et peut opérer jusqu'à

3600°C. La mesure de température est effectuée par un pyromètre électronique tandis que la différence de température entre l'échantillon et le témoin est mesurée par deux photodiodes. Les phases intermédiaires révélées par ces deux analyses expérimentales sont le W₂C hexagonal compact, le WC hexagonal simple et une phase cubique à faces centrées que nous appellerons alpha WC1-X. L'hémi-carbure W₂C subit en outre deux transformations allotropiques à haute température (RUDY, 1967) qui n'ont toujours pas été éclaircies (HOLLECK, 1981)

5 - LE MONOCARBURE DE TUNGSTENE WC

Le monocarbure de tungstène WC a une structure hexagonale simple. Les atomes de tungstène sont empilés les uns au dessus des autres ainsi que les atomes de carbone selon la séquence A,X,A,X,... dans deux sous-réseaux hexagonaux simples (figure 1.5.). Les paramètres de maille sont $a = 29,065 \text{ nm}$ et $c = 28,366 \text{ nm}$ avec un tungstène sur les sites $1a \ 000$ et un carbone sur les sites $1c \ 2/3 \ 1/3 \ 1/2$ (LECIEJEWICZ 1961).

Les distances de coordination sont $R_{W'W} = R_{CC} = 29,06 \text{ nm}$ et $R_{WC} = 21,92 \text{ nm}$ (LOWTHER, 1984).

Le WC subit une décomposition péritectique à 2776°C en un liquide à 42 atomes % de carbone et le carbone (RUDY 1966).

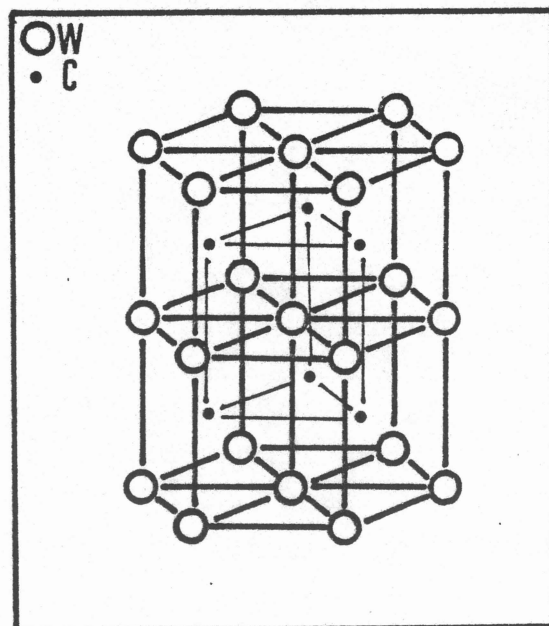


Figure 1.5. Maille cristalline de WC d'après LECIEJEWICZ, 1961)

6 - L'HEMICARBURE DE TUNGSTENE W₂C

L'hémicarbure de tungstène W₂C a un domaine d'homogénéité qui s'étend de 25,6 à 35 atomes % à 2710°C. Il fond de manière congruente à 2776°C à une composition voisine de 31 atomes % (RUDY 1966). Il subit une décomposition eutectoïde en WC et W à 1300°C (ORTON 1964). Cette décomposition est très lente. Elle nécessite un maintien d'une centaine d'heures à la température pour être observée.

Les études de diffraction de neutrons montrent que alpha W₂C cristallise dans une structure du type epsilon Fe₂N (YVON 1968, HÅRSTA 1978). C'est-à-dire que le tungstène se répartit sur un sous-réseau hexagonal compact et que le carbone occupe partiellement les sites octaédriques selon la séquence AX BX', AX BX', ... (Figure 1.6.)

Cependant en 1966 RUDY établit une transformation du premier ordre se produisant à partir de 2450°C par laquelle l'hémicarbure alpha W₂C voit son sous réseau de carbone se désordonner. La structure de W₂C devient du type L'3, c'est à dire que le carbone occupe d'une manière aléatoire la moitié des sites octaédriques

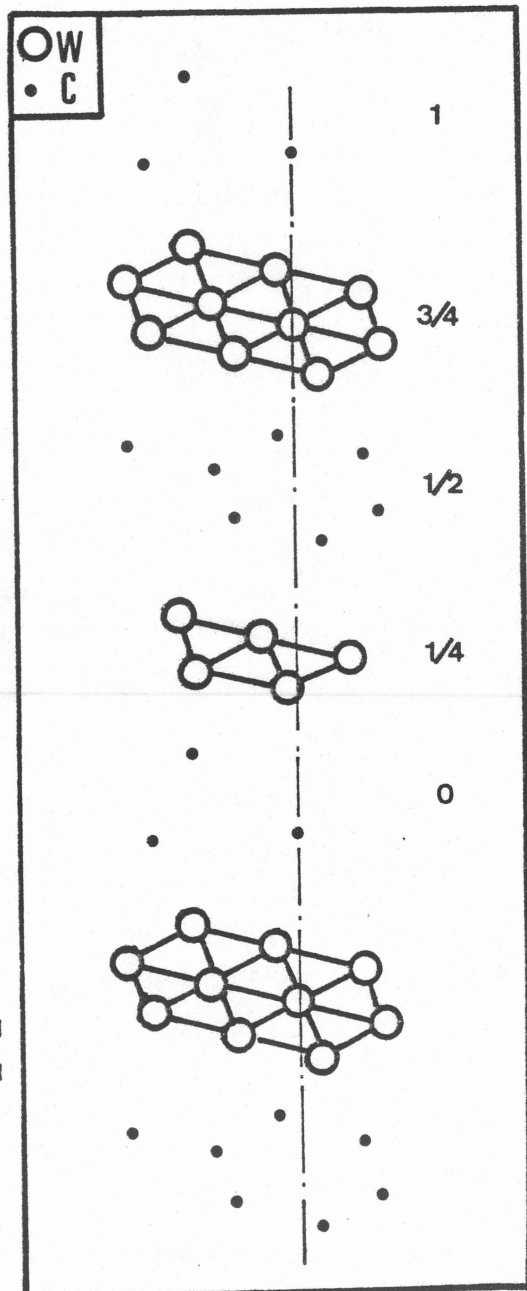


Figure 1.6. Structure type epsilon Fe₂N de alpha W₂C d'après YVON (1968).

En 1967, grâce à l'utilisation d'un appareil d'analyse thermique différentielle plus performant (HEETDERKS, 1965), RUDY détermine une seconde transformation rapide du W₂C vers 2100°C. Selon cet auteur, l'hémicarbure W₂C existe sous trois formes différentes. Le gamma W₂C de structure désordonnée L'3 existe entre 2450°C et la température de fusion. Une forme orthorhombique bêta W₂C est stable entre 2100 et 2450°C et

dont le sous-réseau de carbone correspond à l'arrangement zéta Fe₂N. Cette structure particulière est confirmée sur des échantillons portés entre 2300 et 2450°C (MORTON 1972)

La forme basse température alpha W₂C est stable au dessous de 2100°C, malgré tout, des échantillons trempés à partir de 2400°C présentent la structure ordonnée epsilon Fe₂N (YVON 1968). De la même manière, un échantillon ayant subi un traitement thermique à 1650°C est légèrement désordonné (HÅRSTA, 1978). Un autre auteur confirme la structure du type Fe₂N pour le W₂C obtenu en carburant des lames de tungstène à 1700°C (EPICIER 1983). Un autre échantillon fondu dans un four à arc et refroidi à environ 150K/s montre une structure du type epsilon Fe₂N partiellement désordonnée (LÖNNBERG 1986). Les atomes de carbone occupent partiellement 3 positions différentes (Figure 1.7.) comme le montre le tableau 1.3.

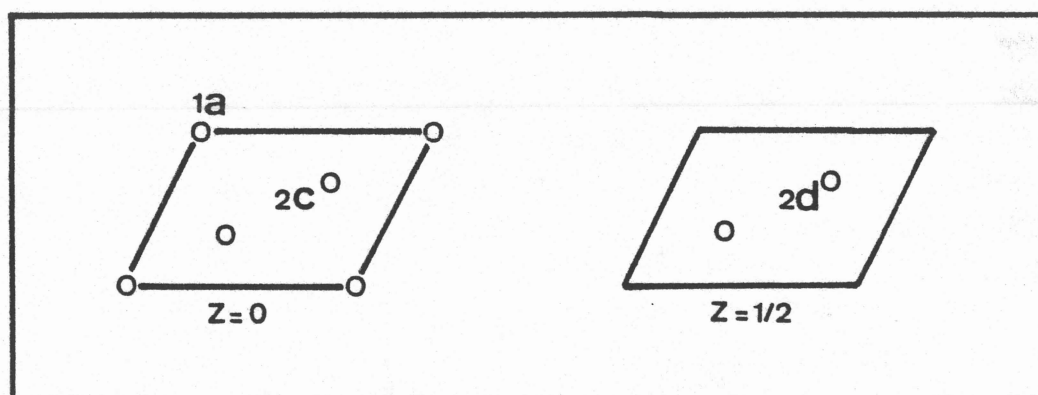


Figure 1.7. Sites de carbone dans la structure epsilon Fe₂N du W₂C d'après LÖNNBERG 1986.

Les sites 2c ne sont pas représentés sur la figure 1.6. Les paramètres de mailles sont les suivant : $a = 29,90 \text{ nm}$ $c = 47,2 \text{ nm}$

Structure	1a	2c	2d	référence
epsilon Fe ₂ N idéale	100	0	100	TOTH 1971
W ₂ C fondu à l'arc	82	22	63	LÖNNBERG 1986
W ₂ C recuit à 1650°C	100	12	65	HÅRSTA 1978

Tableau 1.3. Pourcentage d'occupation des sites de carbone dans l'hémicarbure d'après LÖNNBERG 1986.

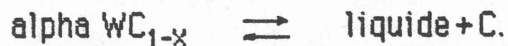
7 - LE CARBURE CUBIQUE ALPHA WC_{1-X}

La phase cubique a été identifiée très tôt mais attribuée par erreur à une forme de W₂C (LAUTZ 1961, GOLDSCHMIDT 1963) ou à W₅C₃ (DOLLOFF 1961)

SARA propose une transformation péritectoïde à 2755°C :



et une décomposition péritectique à 2785°C :



Tandis que RUDY propose une fusion congruente de la forme cubique à 2747°C pour une composition de 39 atomes %. Il propose également une décomposition eutectique αWC_{1-x} et WC pour la composition à 41 atomes % à 2720°C (Figure 1.4.)

Les deux auteurs observent une structure cubique à faces centrées du type Na Cl (2 sous-réseaux cubiques à faces centrées) dont le paramètre de maille est voisin de 42,20 nm (Figure 1.8.)

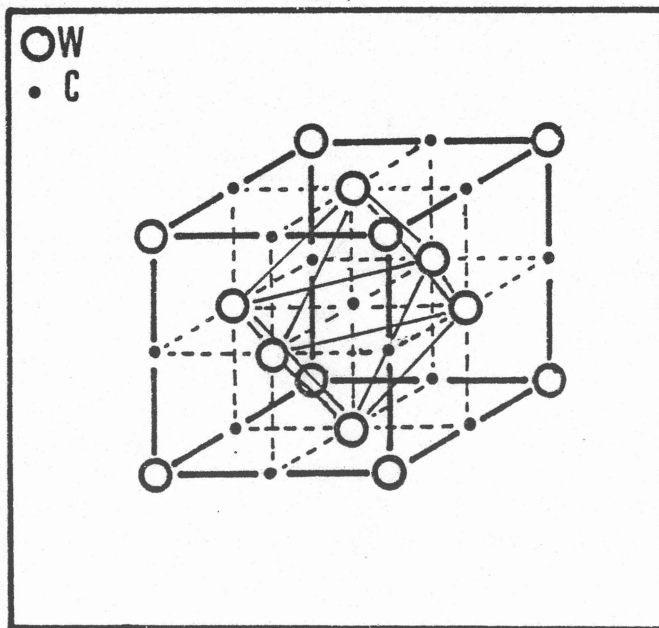


Figure 1.8. Carbure de tungstène cubique αWC_{1-x}

La phase cubique subit une décomposition eutectoïde rapide entre 2525 et 2530°C. Elle est très difficile à stabiliser pour les observations à température ordinaire. La phase cubique est toujours partiellement décomposée même en étant trempée à plus de 500°C/s (RUDY 1966).

Des auteurs ont montré que l'électro-érosion était un moyen simple et efficace pour produire et figer la phase cubique haute température (KRAINER 1967). Les étincelles produites permettent d'injecter une grande énergie dans un volume restreint. Ce volume est refroidi très rapidement par le matériau alentour. De cette manière, le diagramme de SARA a été confirmé. On a trouvé une structure cubique pour une composition voisine de 50 atomes % de carbone avec un paramètre de maille de 42,48 nm. (Tableau 1.1.)

Cependant d'autres mesures et des observations métallurgiques ont montré que la limite de concentration de la phase cubique α WC_{1-x} était de 40 atomes % à la température de l'eutectique avec le monocarbure hexagonal WC. D'autre part les carbures formés avec les métaux du groupe VI B (Cr, Mo) ont une faible enthalpie de formation. On peut donc raisonnablement supposer que le maximum de stabilité des phases intermédiaires se déplace vers les compositions sous-stoechiométriques en raison de l'effet dominant de l'entropie sur les phases comportant des défauts (KRAINER 1967).

Un calcul basé sur le modèle des solutions régulières admet pour les mesures de SARA (1965) un solidus plus proche de celui de RUDY (1966).

Cependant le liquidus et l'eutectique entre WC et α WC_{1-x} semblent remis en cause (GUSTAFSON 1986).

CHAPITRE - 2 -

LE CHAUFFAGE PAR INDUCTION

1 - GENERALITES

Lorsqu'un courant alternatif circule dans un solénoïde, il crée un champ magnétique alternatif. Tout matériau conducteur placé dans ce champ variable est le siège de courants induits qui tendent à annuler les variations de flux du champ inducteur. Parcouru par des courants induits, le matériau s'échauffe par effet Joule.

Le chauffage par induction est bien adapté à la fusion des matériaux métalliques à haut point de fusion.

- La chaleur est créée au sein même du matériau à chauffer et il n'existe aucun contact entre la source d'énergie et le matériau.

- Les fours à induction ont une faible inertie thermique et sont très souples d'utilisation.

- Le chauffage est très rapide grâce à l'obtention de densités de puissance élevées (GOUDET 1959).

2 - EQUATIONS DE MAXWELL

2 - 1 - ECRITURE GENERALE

Les champs magnétique et électrique sont décrits par les équations de MAXWELL (SCHERCLIFF 1965).

$$\text{rot } E = - \partial B / \partial t \quad (2.1.)$$

$$\text{div } B = 0 \quad (2.2.)$$

$$\text{rot } H = J + \partial D / \partial t \quad (2.3.)$$

$$\text{div } D = q \quad (2.4.)$$

B Champ magnétique

E Champ électrique

H Excitation magnétique

D Induction électrique

q densité de charge électrique

J Densité de courant

Avec les lois de comportement

$$B = \mu H \quad (2.5.)$$

μ perméabilité magnétique

$$D = \epsilon E \quad (2.6.)$$

ϵ permittivité

$$J = (1/\rho) \cdot (E + v \wedge B) \quad \text{loi d'Ohm} \quad (2.7.)$$

ρ résistivité, v vitesse d'une particule du milieu.

En fait dans les applications considérées, le terme $v \wedge B$ est négligeable de sorte que la loi d'Ohm se réduit à :

$$J = E / \rho \quad (2.8.)$$

2 - 2 - MATERIAUX CONDUCTEURS

Nous nous intéressons aux matériaux conducteurs, pour lesquels le courant de déplacement $\partial D / \partial t$ est négligeable devant la densité de courant J . Les équations de MAXWELL s'écrivent alors :

$$\text{div } B = 0 \quad (2.9.)$$

$$\text{rot } E = - \partial B / \partial t \quad (2.10.)$$

$$\text{rot } H = J \quad (2.11.)$$

La perméabilité μ est constante et égale à celle du vide. Ainsi le champ électrique E et le champ magnétique B sont reliés par les équations

$$\text{div } B = 0 \quad (2.12)$$

$$\text{rot } E = - \partial B / \partial t \quad (2.13)$$

$$\text{rot } B = (\mu / \rho) E \quad (2.14)$$

En éliminant J entre les deux dernières équations il vient :

$$- \partial B / \partial t = (\rho / \mu) \text{rot}(\text{rot } B) = (\rho / \mu) (-\nabla^2 B + \underbrace{\text{grad}(\text{div } B)}_{=0}) \quad (2.15)$$

d'où l'équation de l'induction

$$\partial B / \partial t = (\rho / \mu) \nabla^2 B \quad (2.16)$$

3 - CONDUCTEUR PLAN SEMI-INFINI, NOTION DE PROFONDEUR DE PENETRATION

Considérons un conducteur plan semi infini, limité par le plan xOy.

Supposons le soumis à un champ magnétique sinusoïdal, dirigé selon

Ox, de pulsation ω :

$$B_x = B_0 x \exp(j \omega t) \quad (2.17)$$

L'équation de l'induction (2.16) se réduit à :

$$\partial B_x / \partial t = (\rho / \mu) \partial^2 B_x / \partial z^2 \quad (2.18)$$

L'induction ne modifie pas la pulsation ω du champ magnétique. On est conduit à chercher une solution de la forme :

$$B_x = G(z) \cdot \exp(j \omega t) \quad (2.19)$$

$$B_y = B_z = 0 \quad (2.20)$$

$G(z)$ vérifie l'équation

$$G'' - j(\mu/\rho) \omega G = 0 \quad (2.21)$$

qui peut s'écrire, compte tenu du fait que $j = (1+j)^2/2$

$$G'' - ((1+j)/\delta)^2 G = 0. \quad (2.22)$$

$$\text{avec } \delta = (2\rho/(\omega\mu))^{1/2} \text{ profondeur de pénétration.} \quad (2.23)$$

Compte tenu des conditions aux limites, la solution s'écrit :

$$B_x = B_0 x \exp(-(1+j)z/\delta) \exp(j \omega t) \quad (2.24)$$

$$B_y = B_z = 0 \quad (2.25)$$

La densité du courant induit, J s'en déduit :

$$J = (1/\mu) \text{ rot } B \quad (2.26)$$

$$J = (0, J_y, 0) \quad (2.27)$$

avec

$$J_y = (1/\mu) \partial B_x / \partial z = (B_0 x / (\mu \delta)) (1+j) \exp(-(1+j)z/\delta) \exp(j \omega t). \quad (2.28)$$

$$J_y = B_0 x \sqrt{2} / (\mu \delta) \exp(-(1+j)z/\delta) \exp(j(\omega t + \pi/4))$$

$$J_y = J_0 \exp(-(1+j)z/\delta) \exp(j(\omega t + \pi/4)) \quad (2.29)$$

Evaluons la valeur efficace de la densité de courant

$$J_{\text{eff}} = ((\omega / (2\pi)) \int_0^{2\pi/\omega} J_y^2 dt)^{1/2}$$

$$J_{\text{eff}} = B_0 x / (\sqrt{2} \mu \delta) \exp(-z/\delta) \quad (2.30)$$

$$J_{\text{eff}} = J_0 \text{ eff } \exp(-z/\delta) \quad (2.31)$$

L'expression (2.30) montre que le courant a tendance à se concentrer à la surface du matériau à chauffer puisque sa densité décroît exponentiellement de la surface vers le coeur du matériau (figure 2.1.)

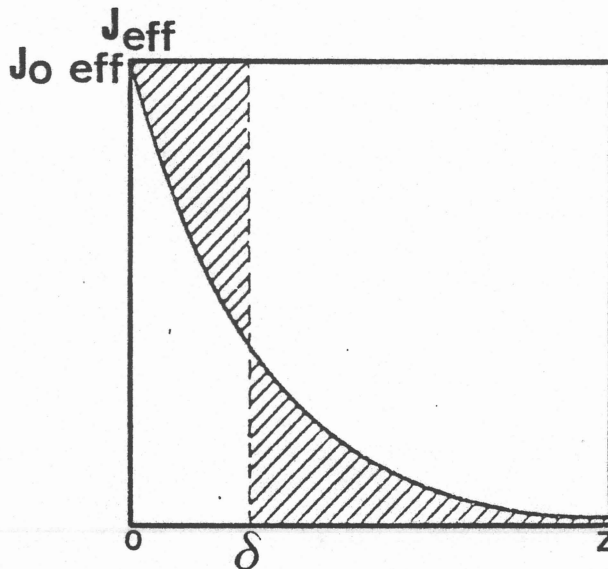


Figure 2.1. Répartition de la valeur efficace de la densité de courant.

L'intensité parcourant le matériau est :

$$I = \int_0^{\infty} J_y dz = J_0 \exp(j(\omega t + \pi/4)) \int_0^{\infty} \exp(-(1+j)z/\delta) dz \quad (2.32)$$

$$I = J_0 \exp(j(\omega t + \pi/4)) \delta / (1+j) \quad (2.33)$$

Soit

$$I = J_0 \exp(j\omega t) \cdot \delta / \sqrt{2} \quad (2.34)$$

Le courant est donc équivalent à un courant uniformément réparti sur une épaisseur $\delta / \sqrt{2}$.

Du point de vue de la puissance dissipée par effet Joule, on assimile la répartition du courant à celle d'un courant uniforme sur une épaisseur δ à la surface du matériau : la profondeur de pénétration (Figure 2.1.)

$$\delta = (\rho / (\pi \mu f))^{1/2} \quad (2.35)$$

La tendance du courant à se concentrer à la surface augmente comme la racine carrée de la fréquence. Les matériaux de résistivité élevée autorisent le chauffage à coeur pour des fréquences faibles. Le calcul précédent reste valable pour des conducteurs de forme différente à condition que leurs dimensions soient suffisamment grandes devant la profondeur de pénétration.

Pour un cylindre plein, il faut que le rayon R vérifie (DUPERRIER 1956) :

$$R > 2\delta \quad (2.36)$$

4 - PUISSANCE TRANSMISE DANS UN BARREAU CYLINDRIQUE

Le matériau à chauffer est assimilé à un barreau cylindrique plein de rayon R placé dans un solénoïde (Figure 2.2.)

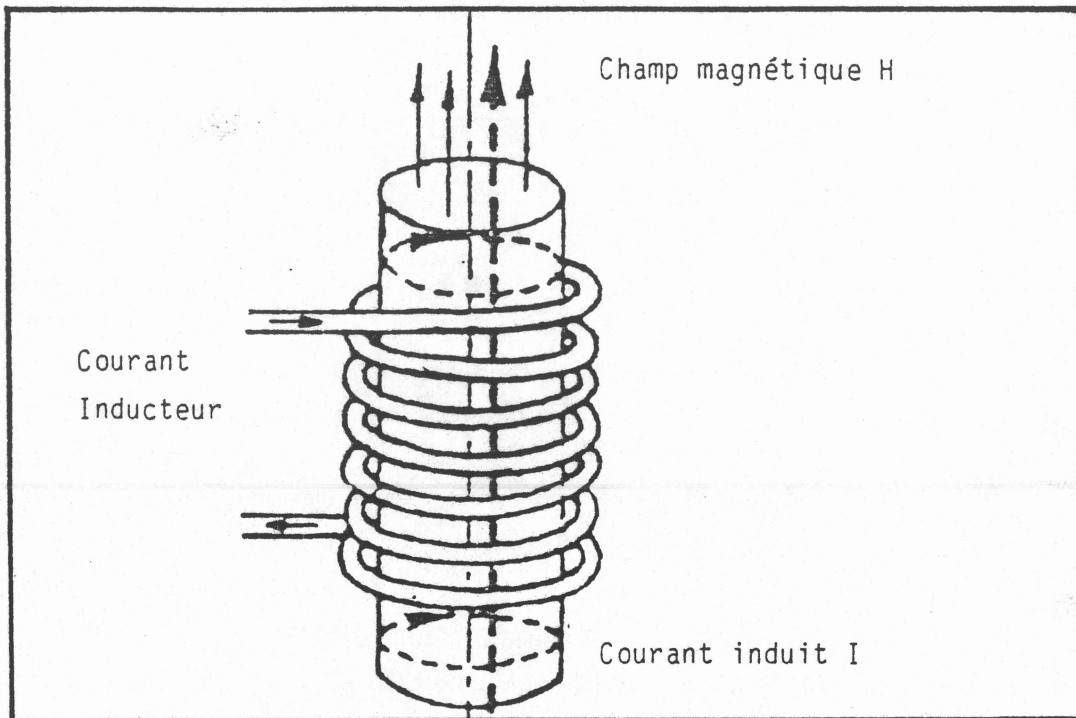


Figure 2.2. Chauffage d'un barreau cylindrique.

Le courant qui circule dans le solénoïde crée un champ magnétique B axial.

L'équation de l'induction (2.16) s'écrit pour un champ sinusoïdal de pulsation ω (SIMPSON 1960):

$$\frac{\partial^2 B}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{r}\right) \frac{\partial B}{\partial r} - (j\omega/\rho)\mu B = 0 \quad (2.37)$$

Elle admet pour solution :

$$B_z = B_0 \frac{B^0((-2j)^{1/2} r/\delta)}{B^0((-2j)^{1/2} R/\delta)} \exp(j\omega t) \quad (2.38)$$

$$B_r = B_\theta = 0 \quad (2.39)$$

avec $B^0(x)$ fonction de Bessel d'ordre 0.

Ecrivons $\text{ber}(x)$ la partie réelle de $B^0(x)$ et $\text{bei}(x)$ sa partie imaginaire et posons $k = (-2j)^{1/2}/\delta$

$$B = B_0 \frac{\text{ber}(kr) + j \text{bei}(kr)}{\text{ber}(kR) + j \text{bei}(kR)} \exp(j\omega t) \quad (2.40)$$

Le courant induit J est donné par l'équation de MAXWELL :

$$J = (1/\mu) \text{rot } B \quad (2.26)$$

Soit : $J_\theta = -(1/\mu)(\partial B_z / \partial r)$ et $J_z = J_r = 0$

$$J_\theta = -\frac{k B_0}{\mu} \frac{\text{ber}'(kr) + j \text{bei}'(kr)}{\text{ber}(kR) + j \text{bei}(kR)} \exp(j\omega t) \quad (2.41)$$

Introduisons deux fonctions (SIMPSON 1960) :

$$\Pi = \frac{2}{kr} \frac{\text{bei}'(kr) \text{ber}(kr) - \text{ber}'(kr) \text{bei}(kr)}{\text{ber}^2(kr) + \text{bei}^2(kr)} \quad (2.42)$$

$$X = \frac{2}{kr} \frac{\text{bei}'(kr) \text{bei}(kr) + \text{ber}'(kr) \text{ber}(kr)}{\text{ber}^2(kr) + \text{bei}^2(kr)} \quad (2.43)$$

avec $\text{ber}'(x) = \partial(\text{ber}(x))/\partial x$ et $\text{bei}'(x) = \partial(\text{bei}(x))/\partial x$

Le flux magnétique embrassant le barreau est :

$$\Phi = \int_0^R B \cdot 2\pi r dr = B_0 \cdot 2\pi R^2 \cdot (\Pi - jX) \quad (2.44)$$

La puissance Joule dégagée par unité de longueur s'écrit :

$$P = \int_0^R 2\pi r \rho J^2 dr = (2\pi B_0^2 / \mu^2) \cdot \rho \cdot (R^2 / \delta^2) X \quad (2.45)$$

Ainsi la tension d'alimentation de l'inducteur est proportionnelle à $\Pi - jX$ et la puissance Joule dégagée par unité de volume est proportionnelle à X .

La courbe représentant Π et X (Figure 2.3.) montre que le chauffage perd rapidement de son efficacité lorsque R/δ devient inférieur à 1,75.

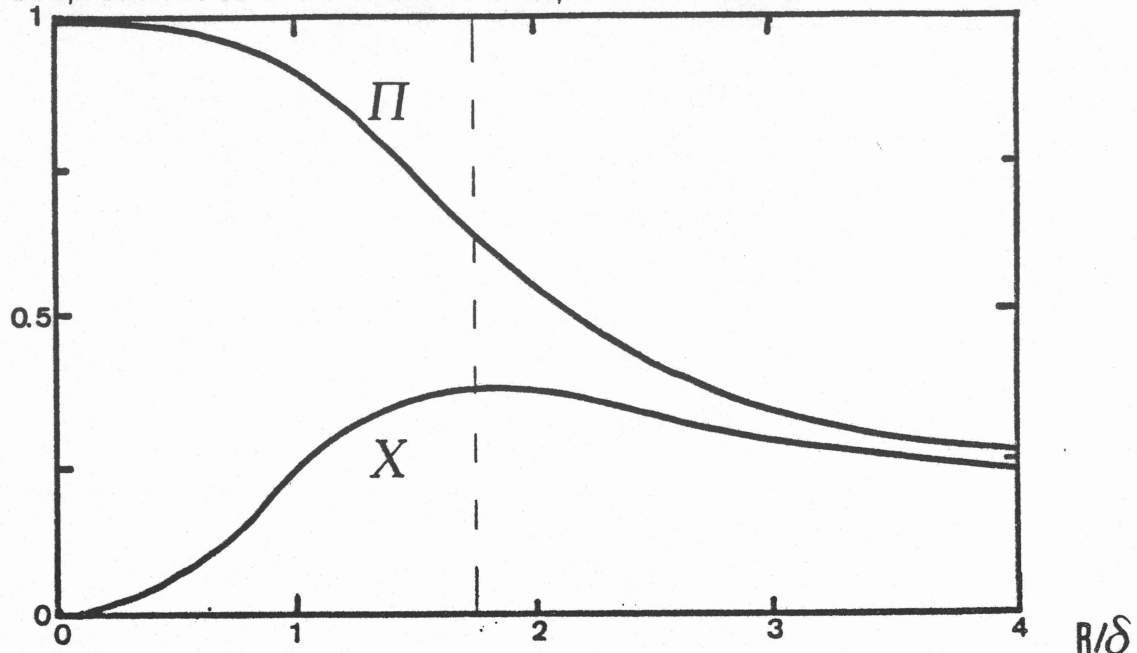


Figure 2.3. Fonctions Π et X .

5 - EQUIPEMENT

5 - 1 - DESCRIPTION

Nous utilisons un équipement de chauffage par induction constitué d'un générateur à haute fréquence, de coffrets d'adaptation et de compensation, et des inducteurs.

5 - 2 - LE GENERATEUR A HAUTE FREQUENCE

Le générateur utilisé est un générateur apériodique à triode, délivrant une puissance utile de 100 kW dans une gamme de fréquence comprise entre 100 et 400 kHz.

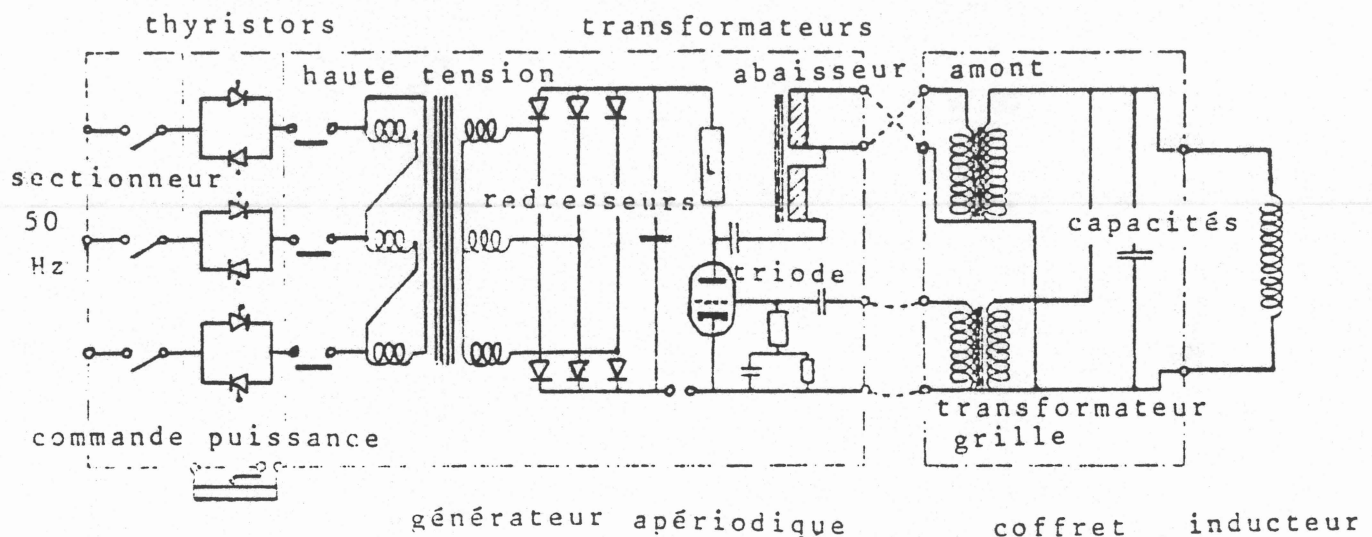


Figure 2.4. Schéma de principe du générateur apériodique à triode.

Le générateur à haute fréquence fonctionne de la manière suivante :
La commande de puissance repose sur l'utilisation de thyristors de puissance. L'action sur un potentiomètre permet de n'utiliser qu'une fraction de chacune des six demi-alternances de la tension triphasée du réseau (Figure 2.5)

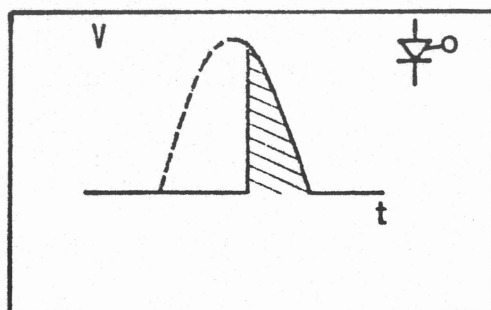


Figure 2.5. Fonctionnement du thyristor.

La fraction de tension est élevée par l'intermédiaire d'un transformateur haute tension. La haute tension alternative est redressée par une batterie de diodes au silicium puis lissée par des condensateurs. Nous retrouvons ainsi une tension continue réglable entre 0 et 10 kV entre l'anode et la cathode de chacune des deux triodes de puissance qui constituent l'oscillateur proprement dit. Le courant à haute fréquence et haute tension traverse finalement un transformateur abaisseur de tension dit apériodique car il peut fonctionner sur une large gamme de fréquence (ERNST 1981). Le fonctionnement du générateur repose sur les propriétés du circuit résonnant parallèle inductance capacité.

5 - 3 - LE CIRCUIT RESONNANT

L'inducteur et la charge ont une inductance équivalente, L . Ils sont associés à des condensateurs de capacité, C . La résistance du circuit est essentiellement celle de l'inducteur, R .

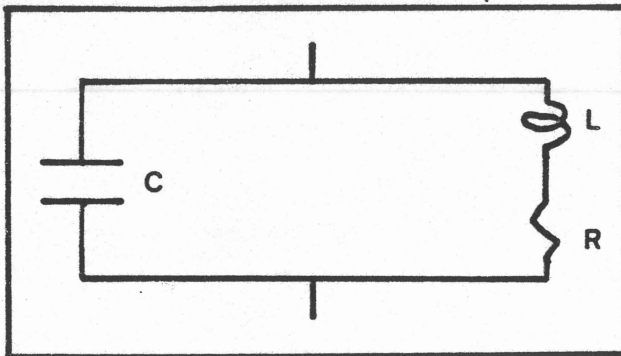


Figure 2.6. Le circuit résonnant.

Le circuit présente des oscillations lorsque le condensateur chargé se décharge dans l'inducteur.

La loi des mailles s'écrit :

$$L \frac{d^2 I}{dt^2} + R \frac{dI}{dt} + \left(\frac{1}{C} \right) I = 0 \quad (2.46)$$

Cette équation admet des solutions de la forme (GRIVET 1960) :

$$I = I_1 \exp(\mu t) + I_2 \exp(\nu t) \quad (2.47)$$

Les valeurs de μ et de ν dépendent du signe du terme :

$$R^2 - 4L/C$$

La résistance de l'inducteur est très faible ($10^{-2} \Omega$).

Nous sommes dans le cas où :

$$R^2 - 4L/C < 0 \quad (2.48)$$

Le régime est du type sinusoïdal amorti

$$I = I_0 \exp(-Rt/(2L)) \cdot (A \cos \omega t + B \sin \omega t) \quad (2.49)$$

Sa pulsation s'écrit :

$$\omega = \left(\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L^2} \right)^{1/2} = LC^{-1/2} \left(1 - \frac{R^2 C}{4L} \right)^{1/2} \quad (2.50)$$

Du fait des valeurs de R petites, ω est pratiquement égale à la fréquence propre du circuit ω_0

$$\omega \simeq \omega_0 = (LC)^{-1/2} \quad (2.51)$$

5 - 4 - L'OSCILLATEUR

Pour des valeurs de R convenables, les oscillations du circuit résonnant sont amorties. Pour entretenir les oscillations, il faut fournir de l'énergie électrique au circuit (DUPERRIER 1956). Les triodes compensent l'amortissement des oscillations en chargeant périodiquement les condensateurs à partir d'une source de tension continue.

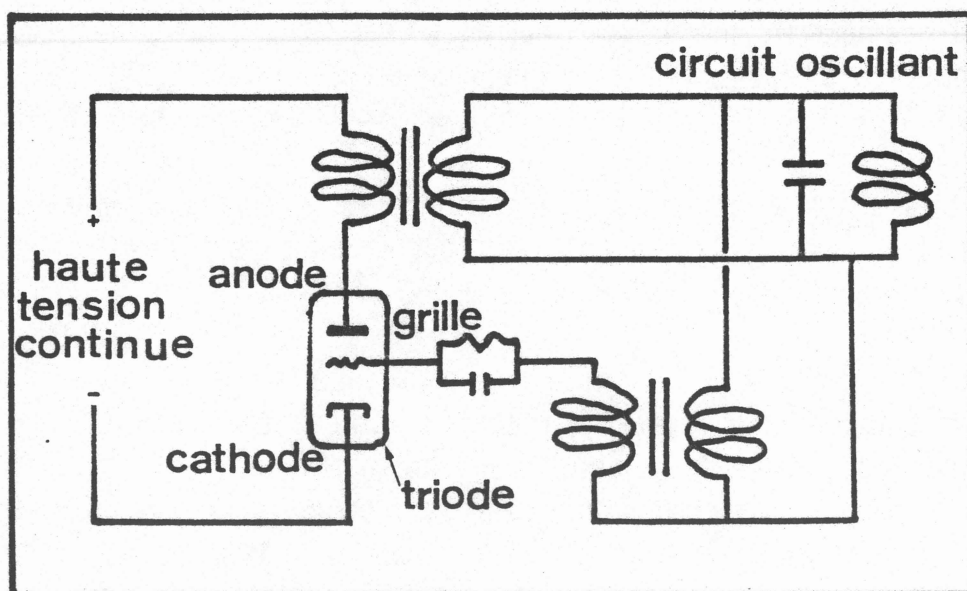


Figure 2.7. Principe de l'oscillateur à triode

Dans une triode, les électrons émis par la cathode n'atteignent l'anode que pour une certaine valeur de tension entre la grille et la cathode. Pour que l'oscillateur fonctionne, il est nécessaire que la tension de grille soit de même pulsation que celle du circuit oscillant. On satisfait cette condition en renvoyant une partie de la tension du circuit oscillant vers la grille par contre-réaction. (Figure 2.7.)

5 - 5 - LE COFFRET DE COMPENSATION

Considérons le circuit oscillant R, L, C. Soit, U la tension aux bornes de ce circuit, I le courant qui le traverse et φ le déphasage entre U et I. La puissance électrique susceptible d'être transformée en puissance thermique est, au rendement près, la puissance active (FOUILLE 1959) qui s'écrit :

$$P = UI \cos \varphi = RI^2 \quad (2.52)$$

Cette puissance est positive, elle est absorbée par le circuit oscillant. Le courant I est d'autant plus élevé que facteur $\cos \varphi$, appelé facteur de puissance est faible (à puissance active égale). Or la limite de fonctionnement d'un appareillage électrique, générateur ou récepteur est généralement fixée par l'échauffement, c'est à dire, par le courant. D'autre part, la puissance maximale que peut transmettre une ligne est déterminée par la chute de tension, laquelle est proportionnelle au courant. Il résulte que l'utilisateur a intérêt à relever le facteur de puissance de ses installations pour en tirer le meilleur parti.

La puissance réactive désigne l'expression :

$$Q = UI \sin \varphi = I(L\omega I - I/(C\omega)) = L\omega I^2 - I^2/C\omega \quad (2.53)$$

Cette expression montre que l'inductance absorbe la puissance réactive $L\omega I^2$ et que le condensateur fournit une puissance réactive :

$$P \text{ réactive condensateur} = I^2/C\omega = U^2C\omega. \quad (2.54)$$

Le circuit qui a un faible facteur de puissance absorbe beaucoup d'énergie réactive. Pour relever le facteur de puissance, la solution la plus simple est l'adjonction de condensateurs qui fournissent l'énergie réactive nécessaire. Les condensateurs sont regroupés en batterie dans un coffret (0,1 à 1 μ F). Les condensateurs utilisés ont bien sûr des caractéristiques propres et notamment une tension maximale admissible et une puissance réactive maximale admissible. Aux très hautes fréquences l'expression (2.54) montre que la puissance réactive peut devenir très élevée. Nous utilisons des condensateurs de 0,33 μ F qui tolèrent une tension maximale de 450 V et une puissance réactive maximale de 100 kVAR. A 350 kHz la tension maximale appliquée sera de l'ordre de 370 V par condensateur. Pour s'assurer une marge sécurité, on est amené à mettre 3 ou 4 condensateurs en série de manière à réduire la tension aux bornes de chaque condensateur.

Nous adaptons la fréquence du circuit en choisissant une valeur de capacité. Puis le générateur s'accorde directement en fréquence, de manière à maintenir le facteur de puissance toujours très voisin de 1 pour

toutes les conditions de fonctionnement. Le circuit oscillant offre ainsi à chaque instant une impédance purement résistive. Le générateur ne voit transiter que la puissance active. Cette solution permet d'installer le coffret et par la suite les installations de chauffage à plusieurs mètres du générateur avec des pertes sur la ligne de transmission minimales.

Le coffret de compensation comporte en outre deux autotransformateurs. L'un appelé transformateur grille permet d'ajuster la fraction de courant nécessaire au pilotage des triodes. Pour le régime conseillé par le constructeur (CELES) la tension prélevée se situe vers 14 % de la tension anode-cathode. Le second transformateur appelé transformateur amont sert à adapter l'impédance en fonction de l'inducteur choisi.

5 - 6 - LES INDUCTEURS

L'inducteur est un solénoïde en cuivre. Lorsque le solénoïde est suffisamment long pour que l'on puisse admettre qu'il produit un champ magnétique uniforme H , celui-ci s'écrit (GOUDET 1959) :

$$H = N I / \ell \quad (2.55)$$

N nombre de spires

ℓ longueur du solénoïde

I courant traversant le solénoïde.

Appelons d le diamètre du bobinage, le flux d'induction s'écrit :

$$\Phi = N \pi d^2 \mu H / 4 = \mu \pi N^2 d^2 I / (4 \ell) \quad (2.56)$$

l'inductance vaut donc :

$$L = \mu \pi N^2 d^2 / 4 \ell. \quad (2.57)$$

Lorsque le solénoïde n'est pas très long, il faut introduire un facteur correctif, le facteur de Nagaoka (DUPERRIER 1956) :

$$L = (\mu \pi N^2 d^2 / 4 \ell) \cdot K \quad (2.58)$$

avec :

$$K = (1 + 0,44 d/\ell)^{-1} \quad (2.59)$$

L'inducteur est construit à l'aide d'un tube de cuivre. Une circulation d'eau à l'intérieur assure son refroidissement. Il existe plusieurs formules empiriques pour calculer l'inductance d'un tel bobinage tenant compte de l'espace entre chacune des spires et de l'effet de peau à l'intérieur même du conducteur formant la bobine inductrice. La formule précédente donne malgré tout un ordre de grandeur satisfaisant.

5 - 7 - MESURE DE L ET DE R

Un moyen commode pour prévoir le fonctionnement du circuit oscillant est de mesurer l'inductance L et la résistance R de l'inducteur. Pour cela, on utilise la mesure du décrément logarithmique (DELAGE, 1982). On charge les condensateurs du circuit oscillant à l'aide d'une source de courant continu, puis on enregistre le signal de décharge à travers l'inducteur à l'aide d'un oscilloscope à mémoire.

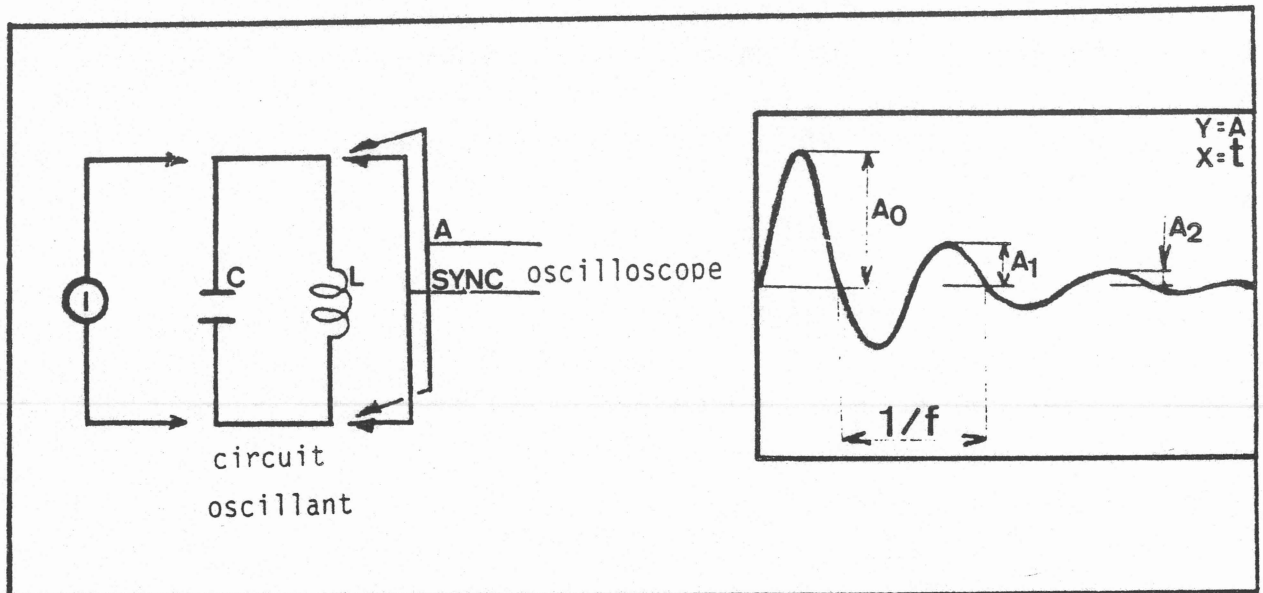


Figure 2.8. Mesure du décrément logarithmique

On obtient directement la fréquence d'oscillation f (Figure 2.8.). La valeur de l'inductance équivalente est donnée par la condition de résonnance.

$$L = 1/(C\omega^2) = 1/(4\pi^2 C f^2) \quad (2.60)$$

La résistance équivalente du circuit est :

$$R = (L\omega / (p\pi)) \ln (A_n / A_{n+p}) \quad (2.61)$$

A_n est l'amplitude de la n -ième oscillation et A_{n+p} celle de la $(n+p)$ ième.

5 - 8 - PROCEDURE D'ADAPTATION

Le coffret employé permet d'utiliser des inducteurs de quelques spires bobinées sur un diamètre de quelques centimètres à quelques dizaines de centimètres. Le diamètre intérieur du solénoïde est en général

fixé par le matériau à fondre. Le nombre de spires de l'inducteur N permet un premier ajustement de la fréquence de fonctionnement (f inversement proportionnelle à la racine carrée de L et L proportionnelle à N). La valeur de la capacité en circuit en constitue le second. On ne peut cependant atteindre que quelques valeurs discrètes pour l'inductance L et la capacité C . Le fonctionnement optimal du générateur est déterminé à partir du réseau de caractéristiques des triodes (intensité anode en fonction de la tension anode) et du courant traversant la grille. Lorsque nous nous écartons de ces caractéristiques le tube fonctionne mal et le rendement électrique du générateur peut s'amoinrir notablement. Les conditions de fonctionnement les plus favorables sont obtenues lorsque l'impédance du circuit utilisé, $L/(RC)$ est égale à l'impédance caractéristique du générateur c'est à dire 10Ω dans notre cas. Cette adaptation d'impédance est réalisée à l'aide du transformateur amont et accessoirement en modifiant la géométrie de l'inducteur.

6 - FUSION EN CREUSET FROID

L'analyse précédente concerne le chauffage et la fusion en creuset non conducteur et transparent au champ magnétique.

Pour élaborer un matériau de haute qualité, il est nécessaire d'employer un creuset inerte chimiquement. A haute température, le recours à un creuset métallique refroidi par une circulation d'eau interne est une solution élégante.

Hormis aux très basses fréquences, l'utilisation d'un creuset massif n'est pas envisageable à cause de la très faible profondeur de pénétration (dans le cuivre 0,4 mm à 30 kHz). Dans cette configuration la puissance est transmise à la périphérie du creuset. La charge ne ressent pas les effets du champ magnétique et ne s'échauffe pas. Le creuset métallique massif constitue donc un écran vis à vis du champ magnétique. Pour que le creuset perde son caractère d'écran il faudrait réduire son épaisseur, ce qui n'est guère possible à cause du refroidissement.

Depuis une vingtaine d'années, les efforts se sont surtout portés sur une seconde solution, le creuset sectorisé (STERLING 1963, WILLENS 1966). Le creuset est construit à partir d'un cylindre de cuivre usiné en forme de bol et sectionné selon des plans méridiens (Figure 2.9.). Cette configuration modifie la répartition des courants induits. Les courants haute fréquence se développent sur la périphérie de chacun des secteurs. La paroi interne du creuset est ainsi parcourue par des courants qui génèrent à leur tour un courant dans la charge (Figure 2.10.). Le creuset ne fait donc plus écran du champ magnétique.

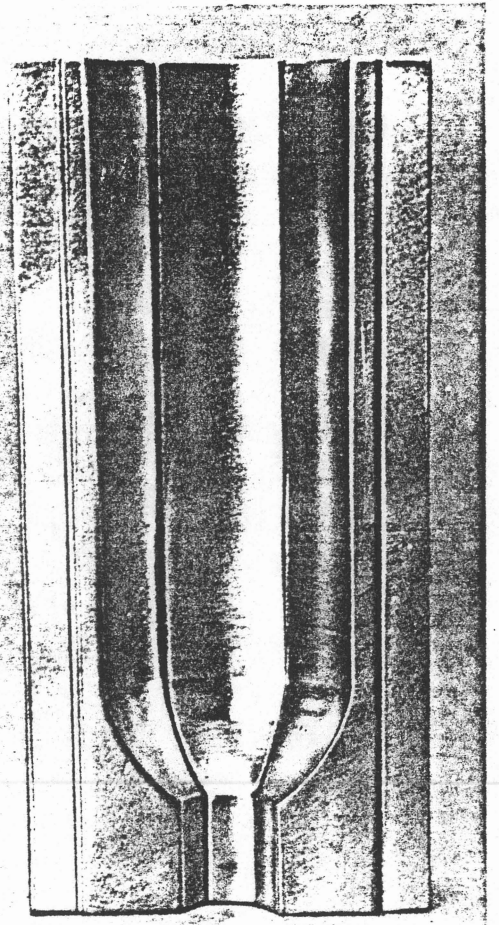


Figure 2.9. Creuset sectorisé.

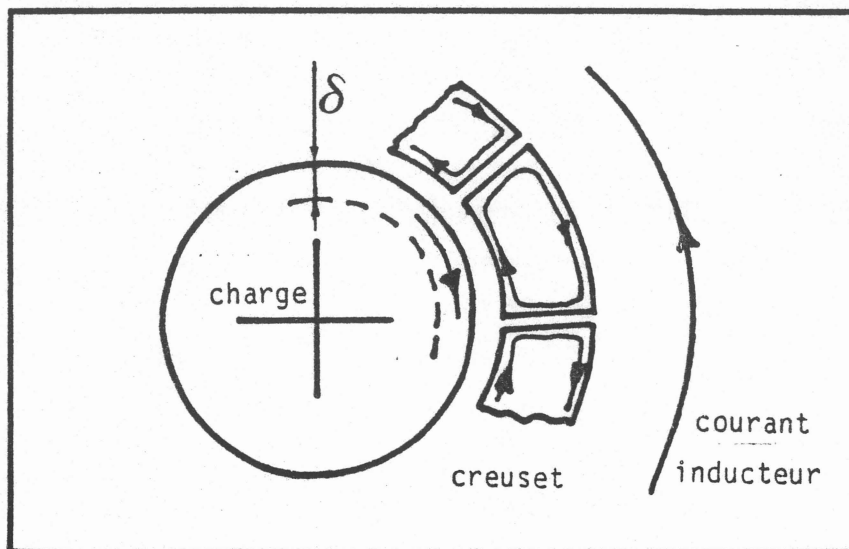


Figure 2.10. Répartition des courants dans l'ensemble inducteur-creuset-charge.

La charge et chacun des secteurs peuvent être assimilés aux secondaires en court-circuit d'un transformateur dont l'inducteur serait le primaire. Le nombre de secteurs doit être suffisamment élevé pour rendre la répartition des courants symétrique. Cependant, les secteurs ne doivent pas être trop nombreux de manière à limiter les pertes par effet Joule dans le creuset (DELAGÉ 1982). Ces considérations nous ont amenés à utiliser un creuset d'une dizaine de secteurs (Chapitre 3).

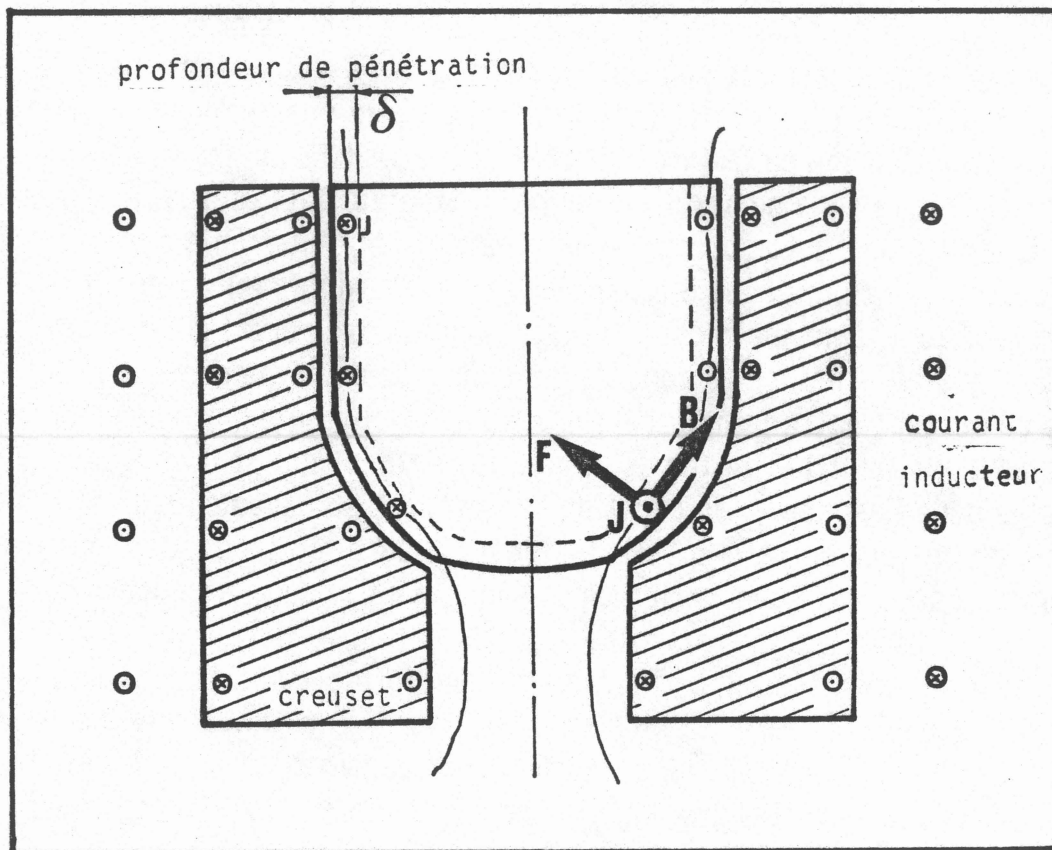


Figure 2.11. Effet de lévitation dans le fond du creuset.

Le fond du creuset a une forme légèrement hémisphérique :

(Figure 2.11.) Il produit ainsi un effet de lévitation. En effet, les courants induits sont localisés à la périphérie de la charge dans une couche dont l'épaisseur est la profondeur de pénétration. Dans cette couche, la densité des courants induits J et le champ magnétique inducteur B ont des directions perpendiculaires et s'alternent avec la même pulsation.

Leur présence simultanée et leur direction privilégiée donnent ainsi naissance à une force de LAPLACE-LORENTZ :

$$F = J \wedge B \quad (2.62)$$

qui a la particularité d'être toujours dirigée vers l'intérieur de la charge (Figure 2.11.). La forme particulière du creuset oblige les lignes du champ magnétique à se resserrer dans sa partie inférieure (Figure 2.11.). Or, puisque le flux du champ magnétique se conserve (expression 2.12.), le champ magnétique B devient très important dans le fond du creuset. Parallèlement la densité des courants induits, J qui est proportionnelle au champ magnétique B (expression 2.26.), s'accroît elle aussi. Nous obtenons ainsi une configuration où la force de LAPLACE-LORENTZ devient importante dans la zone où se forme le métal liquide. Cette force n'est pas suffisamment importante pour soulever globalement l'ensemble de la charge constituée du mélange à fondre et du métal liquide (environ 100g). Elle parvient cependant à éloigner le métal liquide des parois du creuset excepté en quelques points de contact qui changent en permanence. La surface de contact entre le métal liquide et la paroi du creuset est ainsi constituée d'une famille limitée de points de contact qui sont souvent renouvelés dans l'espace et au cours du temps. Tout se passe comme si le transfert de chaleur entre le métal liquide et la paroi du creuset se faisait à travers une couche de conduction comparable à celle du gaz environnant.

Le creuset constitue ainsi un mauvais transformateur électrique mais doublé d'un contenant remarquable car non polluant, légèrement isolant du point de vue thermique et pouvant tolérer des changements de température brutaux. Il est tout à fait indiqué pour fondre des matériaux réfractaires.

CHAPITRE - 3 -

OPTIMISATION DE LA FUSION EN CREUSET FROID APPLIQUEE AU MELANGE CARBONE TUNGSTENE

1 - INTRODUCTION

La profondeur de pénétration δ est le paramètre électromagnétique principal pour le chauffage par induction. L'expression (2.35.)

avec $\mu = 4 \pi \cdot 10^{-7}$ perméabilité de vide s'écrit ici :

$$\delta (m) \simeq 500 \cdot (\rho (\Omega m) / f (Hz))^{1/2} \quad (3.1)$$

Nous avons remarqué (Figure 2.3.) que le chauffage par induction perd toute efficacité dès lors que la dimension caractéristique de la pièce à chauffer devient inférieure à la profondeur de pénétration. Or nous sommes amenés à chauffer un mélange de poudres dont les dimensions ne dépassent guère 10 microns. En effet, d'une part le tungstène pur est obtenu par réduction par l'hydrogène de l'oxyde, sous forme de poudre. D'autre part, l'utilisation de tungstène et de carbone sous forme de poudre permet l'obtention d'un mélange plus homogène. L'état pulvérulent donne par ailleurs une réactivité chimique très élevée et favorise la synthèse du mélange. Pour chauffer directement le mélange de poudres, il faut rapprocher les grains et compacter l'ensemble au préalable. Parmi les possibilités existantes pour compacter les poudres, comme la compression ou le frittage nous avons retenu l'extrusion à froid avec un liant organique (Figure 3.1.). Ce procédé très familier aux céramistes consiste à mélanger soigneusement la poudre avec un liant organique humidifié. Le liant donne au mélange une cohésion et une plasticité qui le rendent filable. La pâte formée à partir du mélange de poudres est extrudée sous une pression d'environ 200 bars et se présente alors sous forme de barreaux compacts souples. Un léger séchage à 100°C pour éliminer l'eau suffit à les rendre très rigides.

Nous avons produit essentiellement des barreaux extrudés de rayon $R=10mm$ en vue de nous affranchir des problèmes de robustesse de l'extrudé et d'obtenir un débit de matière fondue comparable avec celui obtenu par des procédés plus classiques.

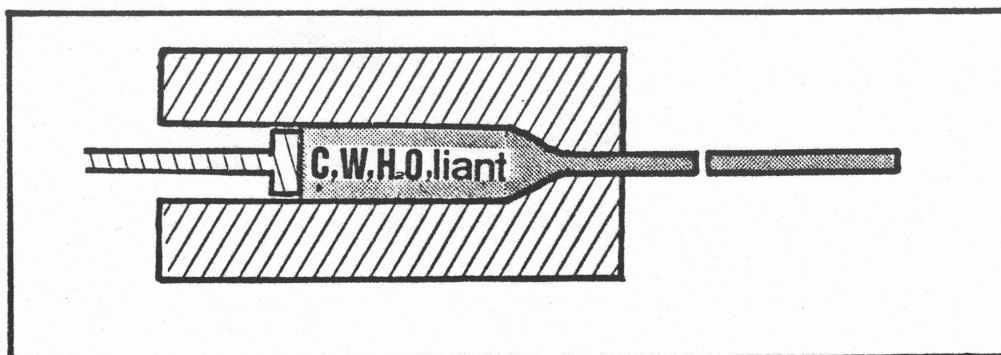


Figure 3.1. Extrusion du mélange carbone tungstène.

La mise au point de la fusion en creuset froid porte principalement sur deux étapes : le préfrittage du barreau extrudé et le positionnement des secteurs du creuset froid. Le préfrittage des barreaux extrudés est déterminant pour le démarrage du chauffage.

L'élimination du liant et de l'eau, l'abaissement de la résistivité apparente et le début de frittage sont indispensables pour chauffer par induction en creuset froid ce type de mélange. Le positionnement précis des secteurs du creuset froid en présence du champ électromagnétique et du métal liquide est crucial pour la coulée. C'est lui qui fixe l'épaisseur des fentes du creuset et partant son fonctionnement optimal.

2 - RESISTIVITE DU BARREAU EXTRUDE

2 - 1 -PARAMETRES

L'expression (3.1.) montre que la résistivité électrique de la charge joue un rôle déterminant sur la profondeur de pénétration. Pour cette raison, nous avons cherché à diminuer la résistivité électrique apparente du barreau extrudé pour la rendre compatible avec le chauffage par induction. La résistivité des carbures de tungstène les place parmi les conducteurs. Nous représentons sur la figure 3.2. les valeurs données par PASTOR (1979).

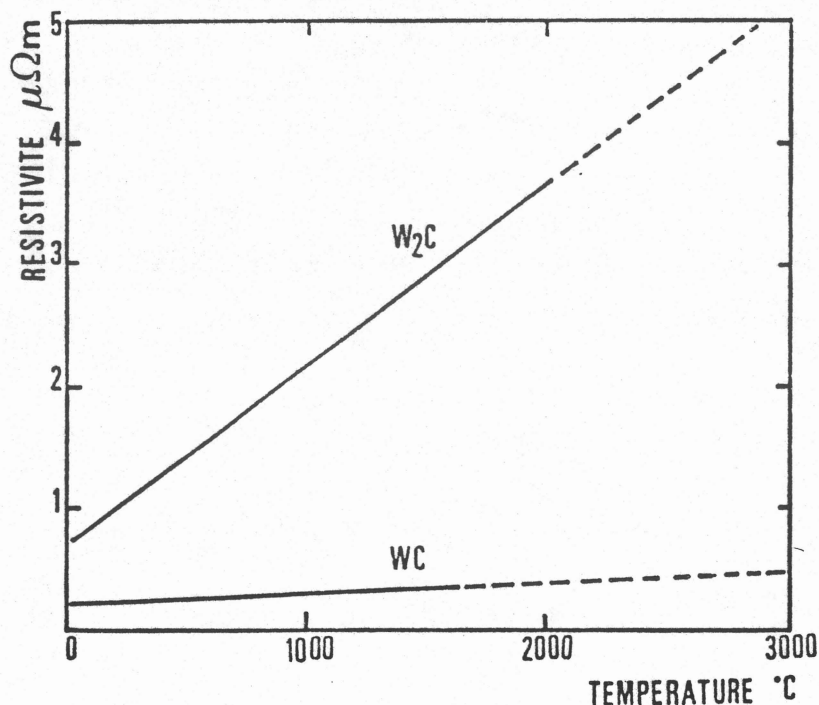


Figure 3.2. Résistivité des carbures de tungstène d'après PASTOR 1979.

Une estimation de la résistivité du mélange contenant 40 atomes % de carbone c'est à dire environ 70 % de W_2C et 30 % de WC en poids donnerait une résistivité de l'ordre de $0,59 \mu\Omega m$ à température ordinaire. Les premières observations donnent une valeur supérieure à $1000 \mu\Omega m$. Ce résultat n'est pas surprenant étant donné le caractère du barreau extrudé. La circulation du courant électrique ne se fait pas sur un matériau massif, elle se produit à travers un réseau de pontages entre particules. Elle contourne les porosités et probablement les particules déployées du liant. Le parcours du courant est globalement très allongé. La résistivité électrique apparente s'en trouve fortement accrue. La résistivité reflète par ailleurs une moyenne statistique entre les résistivités des particules de tungstène (très conductrices), de carbone, de WC et celle des contacts entre ces particules.

Nous nous sommes attachés à réduire la valeur de la résistivité apparente des barreaux extrudés. Cette caractéristique dépend essentiellement de la granulométrie et de l'état physicochimique des poudres ainsi que de la compacité du barreau.

2 - 1 - 1 - CHOIX DU LIANT

Le choix du liant est important. Il affecte directement la conductivité électrique du barreau. En effet, le liant est une molécule géante qui se déploie et se disperse dans le mélange des poudres en présence d'eau. Il construit des points d'ancrages entre les amas de particules. Lorsque le liant est en concentration importante et extrêmement dispersé, le barreau extrudé est très résistif. Par exemple un barreau extrudé avec 2% en masse de paraffine ($C_nH_{2n+2}, n > 20$) présente une résistivité apparente supérieure à $10^4 \mu\Omega m$. Le choix du liant influence également le processus de rapprochement des grains et la synthèse du mélange.

Un bon liant doit rassembler les propriétés suivantes :

- assurer la robustesse du barreau extrudé
- être exempt de sels minéraux ou d'ions métalliques qui pollueraient le matériau au cours du chauffage.
- se décomposer rapidement et à des température relativement basses.
- se disperser facilement dans un mélange pulvérulent.

Les liants utilisés le plus souvent sont des polysaccharides dont la structure chimique est de la forme (Figure 3.3.) :

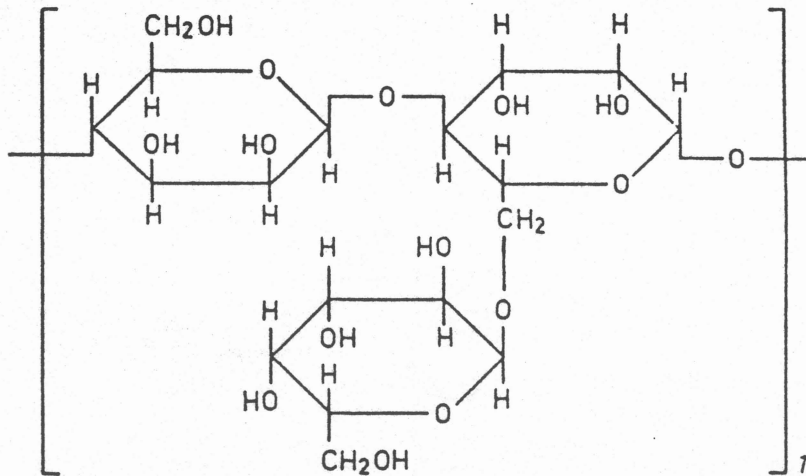


Figure 3.3. Formule chimique type des polysaccharides.

2 - 1 - 2 - CONCENTRATION EN LIANT

La concentration en liant doit être suffisante pour permettre un filage correct. Cependant nous cherchons à limiter la quantité de liant car il a un effet très défavorable sur la résistivité électrique. Il est également nécessaire de l'éliminer avant la fusion. Pour toutes ces raisons la concentration en liant ne dépasse jamais 2% en masse de poudre sèche.

2 - 1 - 3 - CONCENTRATION EN EAU

L'eau sert à dissoudre et à déployer le liant au sein de la poudre. L'ajout de l'eau est ajusté en fonction du filage. La qualité du filage est très sensible à la quantité d'eau présente dans le mélange. Lorsque la poudre est trop humide, la pression de filage est très faible, le mélange sort de la presse sans rigidité. Lorsque la poudre est trop sèche, le mélange n'a aucune plasticité et la pression nécessaire peut devenir très importante.

La quantité d'eau est également limitée pour éviter un séchage trop laborieux. Nous utilisons une quantité d'eau variant entre 2 et 6 fois la quantité de liant.

2 - 1 - 4 - PURETE ET GRANULOMETRIE DU TUNGSTENE

La poudre de tungstène utilisée provient de la société MUREX LIMITED. Elle contient 99,9% de tungstène. Son analyse type est la suivante :

Ca 50 ppm

Si 10 ppm

Na 10 ppm

K < 10 ppm

Fe 50 ppm

Mo 50 ppm

C 100 ppm

pertes en hydrogène entre 0,02% et 0,2%

La poudre de tungstène se présente sous forme de cristallites ou d'agglomérats de cristallites. Leur taille moyenne est mesurée à l'aide d'un granulomètre Fisher. La poudre de tungstène a une granulométrie comprise entre 0,5 et 40 microns. La poudre la plus fréquemment utilisée a un diamètre de 10 microns.

2 - 1 - 5 - CHOIX ET GRANULOMETRIE DU CARBONE

Le carbone utilisé se présente sous deux formes : le noir de carbone et le graphite. Le noir de carbone est obtenu par pyrolyse en phase vapeur d'hydrocarbures. Ce carbone a une forme très divisée. Sa granulométrie est inférieure à 0,5 microns et peut descendre jusqu'à 0,01 micron. Le graphite employé est un sous-produit d'usinage. Ses grains sont nettement plus gros : 10 à 500 microns.

2 - 2 - COMPARAISON A TEMPERATURE ORDINAIRE

Pour établir une première comparaison à température ordinaire nous avons mesuré la résistivité électrique et la masse volumique de quelques compositions de pâte extrudée après un séchage de 24 heures à la température de 100°C.

2 - 2 - 1 - MONTAGE EXPERIMENTAL

La résistivité électrique apparente des barreaux extrudés a été mesurés par la méthode à quatre électrodes (ANTHONY 1973) (Figure 3.4.).

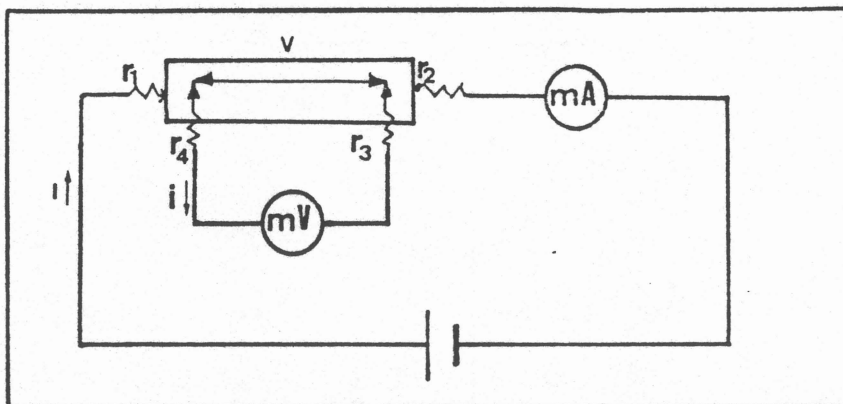


Figure 3.4. Schéma de principe de la mesure de résistivité par la méthode à quatre électrodes.

Cette méthode évalue séparément la chute de tension V aux bornes de la résistance à mesurer x et le courant I qui la traverse (Figure 3.3.).

$$V = x(I - i) + (r_3 + r_4)i \quad (3.2.)$$

On mesure V à l'aide d'un millivoltmètre dont l'impédance d'entrée ($10M\Omega$) est très grande devant la résistance à mesurer (10Ω). Le courant qui traverse le millivoltmètre i peut être négligé devant le courant principal on obtient :

$$x = V / I \quad (3.3.)$$

2 - 2 - 2 - RESULTATS

Nous présentons dans le tableau 3.1. les résultats des mesures de résistivité pour les compositions analysés les plus significatives. On ne peut pas établir de véritable corrélation entre la densité et la résistivité du barreau.

La présence de graphite améliore la conductivité électrique. La meilleure conductivité est obtenue pour les compositions à double granulométrie sur un des constituants. Les concentrations minimales en eau et en liant donnent la résistivité la plus faible. Ces données ne sont pas suffisantes pour déterminer le fonctionnement du four. Nous cherchons à mesurer l'évolution de la résistivité électrique apparente du barreau extrudé en fonction de la température.

Extrudé	Tungstène	Carbone	Liant	Eau	Résistivité apparente ($\mu\Omega\text{m}$)	Masse volumique $\times 10^{-3}$ (kg/cm^3)
A	40 μm	noir de carbone	2 % N° 1	6%	2400	8,3
B	40 μm	noir de carbone	1,5 % N° 1	6%	2200	10,3
C	10 μm	graphite	1,5 % N° 1	6%	1200	7,1
D	10 μm	graphite 40 μm	1,5 % N° 1	6%	80	6,1
E	10 μm	noir de carbone	1,5 % N° 1	6%	160	5,0
F	10 μm	graphite + noir de carbone	1,5 % N° 1	4%	440	5,0
G	3 μm	graphite + noir de carbone	1,5 % N° 1	4%	760	7,7
H	10 μm + 0,7 μm	graphite	1,5 % N° 2	4%	175	7,7
I	10 μm + 0,7 μm	graphite	1,5 % N° 2	4%	218	6,5
J	10 μm + 0,7 μm	graphite	1,5 % N° 2	4%	175	6,3
K	10 μm	graphite + noir de carbone	1,5 % N° 2	4%	161	7,8
Mélange fondu 39 atomes % de carbone					0,46	16

Tableau 3.1. Résistivité et masse volumique des extrudés à température ordinaire

2 - 3 - COMPARAISON ENTRE 300 ET 1400°C

Pour déterminer la composition optimale de la pâte à extruder nous avons également mesuré les variations de résistivité entre 300 et 1400°C. La mesure est effectuée successivement au cours du chauffage puis au cours du refroidissement selon la méthode précédente.

2 - 3 - 1 - MONTAGE EXPERIMENTAL

Le barreau extrudé est placé dans un tube réfractaire et chauffé par paliers successifs de 50°C dans un four à résistance régulé. L'argon est utilisé comme atmosphère protectrice ; il passe en balayage dans le four. Les jonctions électriques sont réalisées en fil de molybdène. Pour éliminer les phénomènes de polarisation on utilise un courant continu que l'on fait circuler successivement dans un sens puis dans l'autre à l'aide d'un inverseur. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple chromel alume1 (Figure 3.5.).

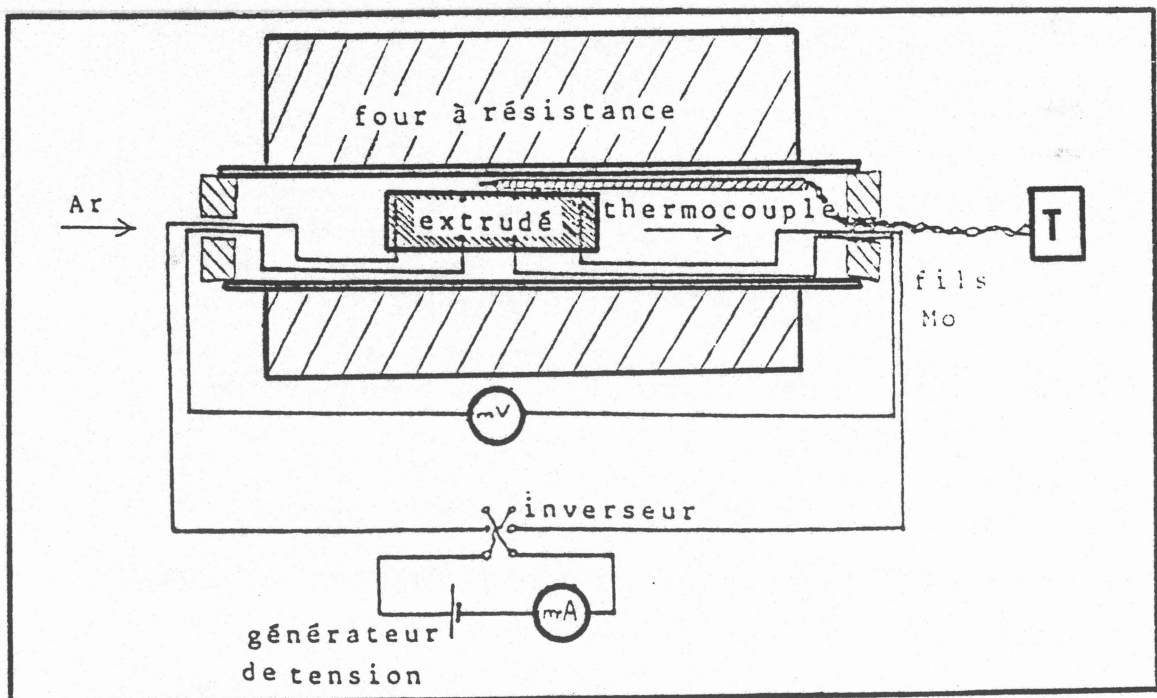


Figure 3.5. Schéma de principe de la mesure de résistivité à haute température.

2 - 3 - 2 - RESULTATS

La figure 3.6. résume les principaux résultats.

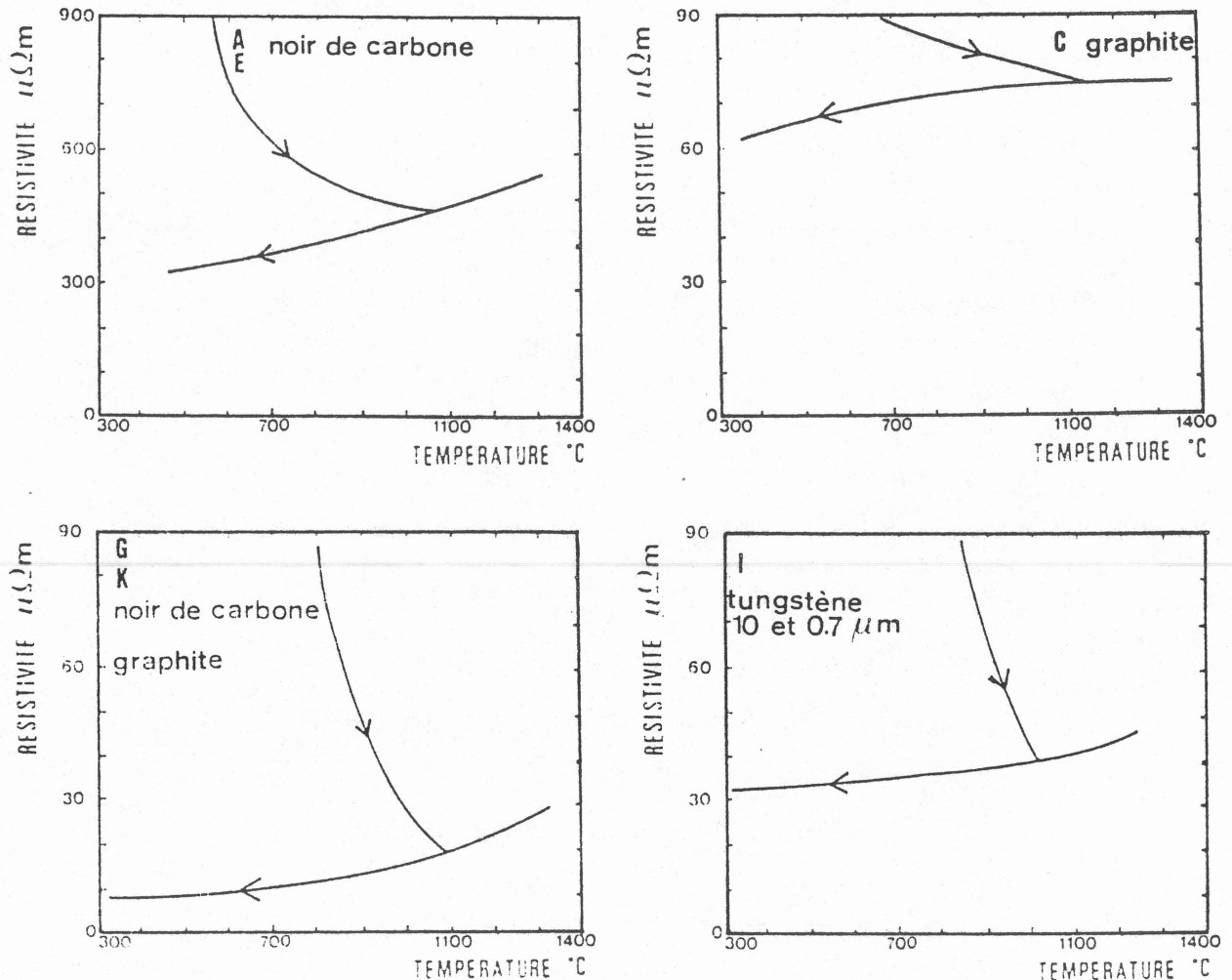


Figure 3.6. Evolution de la résistivité des barreaux extrudés en fonction de la température.

2 - 3 - 2 - 1 - Evolution de la résistivité des extrudés au cours du premier chauffage

L'intervalle de chauffage se compose de deux parties. Dans la première étape, on observe une forte décroissance de la résistivité. Cette décroissance est le reflet de l'expulsion de l'eau résiduelle puis du liant qui se décompose instantanément au dessus de 300 $^{\circ}C$. La résistivité apparente présente des fluctuations importantes qui empêchent toute mesure. Il faut attendre 900 à 1100 $^{\circ}C$ pour qu'elle se stabilise.

Au delà de cette température, la résistivité de l'extrudé croît avec la température avec une faible pente. Plusieurs extrudés présentent une pente presque identique entre 0,04 et 0,06 $\mu\Omega\text{m}/^{\circ}\text{C}$.

2 - 3 - 2 - 2 - Evolution de la résistivité des extrudés au cours du refroidissement

Au cours du refroidissement, les extrudés voient leur résistivité décroître avec une pente du même ordre de grandeur. La décroissance se poursuit jusqu'à la température ordinaire. Cette évolution conduit à penser que dès la disparition complète du liant ou des produits de sa transformation (900°C à 1100°C suivant la composition) le barreau a un comportement métallique où la conduction est purement électronique. En effet dans ce type de solide, la résistivité électrique trouve son origine dans les impuretés et dans l'agitation thermique des ions (ANTHONY 1973). L'énergie d'agitation est proportionnelle à la température absolue (T) :

$$\rho = \rho_0 (1 + \alpha T). \quad (3.4)$$

Une seconde observation accrédite cette hypothèse. Lorsqu'un barreau a été chauffé au delà de 1100°C, il présente une courbe de résistivité réversible en fonction de la température. En effet, l'enchaînement de plusieurs cycles chauffage-refroidissement successifs ne modifie pas la pente de la courbe (0,04 à 0,06 $\mu\Omega\text{m}/^{\circ}\text{C}$).

2 - 3 - 2 - 3 - Commentaires

La comparaison entre les différentes compositions permet de dégager les points suivants :

- Les extrudés ne contenant que du noir de fumée présentent une résistivité presque dix fois supérieure aux autres.
- La composition contenant deux granulométries de tungstène permet d'atteindre 40 $\mu\Omega\text{m}$.
- La composition contenant deux granulométries de carbone permet de descendre au dessous de 20 $\mu\Omega\text{m}$.
- La valeur de la résistivité apparente à 20°C ne préjuge pas de l'évolution à haute température. La présence du liant et de l'eau résiduelle est responsable de la forte résistivité des extrudés à froid.
- Il n'existe apparemment pas de corrélation entre la densité et la résistivité des barreaux extrudés. L'adjonction d'un composant sous une forme très divisée améliore la compacité de l'extrudé mais accroît quelquefois dans le même temps la résistivité électrique du mélange.

Cette analyse ne prend pas en compte la morphologie des poudres et leurs propriétés physico-chimiques particulières.

2 - 4 - CONSEQUENCES POUR LE CHAUFFAGE EN CREUSET FROID

2 - 4 - 1 - PREFRITTAGE DU BARREAU

Un calcul simple de profondeur de pénétration donne les résultats suivants à partir de l'expression (3.1.) : (Tableau 3.2.)

résistivité ($\mu\Omega m$) \ / fréquence (kHz)	30	350
500	0,15	0,53
10	1,09	3,74

Tableau 3.2. Calcul du rapport du rayon du barreau à la profondeur de pénétration pour un barreau de 10 mm.

Nous constatons ainsi qu'il est nécessaire de faire subir un préchauffage au barreau pour pouvoir le chauffer directement dans le creuset froid. En effet seuls barreaux ayant expulsé leur eau et le liant qui a servi à les construire ont une résistivité à froid inférieure à $10 \mu\Omega m$ (Figure 3.6.)

Une seconde raison rend impératif le préchauffage du barreau. L'expulsion du liant produit successivement des fumées et une sorte de goudron qui se recondensent sur les parois froides du creuset sectorisé et nuisent à son bon fonctionnement. En effet, ces produits créent non seulement des courts-circuits entre les secteurs mais constituent également des ponts thermiques entre le métal liquide et la paroi du creuset. Ces produits sont quoiqu'il arrive carbonisés et constituent des impuretés de carbone qui polluent le produit final.

Nous avons envisagé un moment d'effectuer le préchauffage du barreau extrudé au défilé juste avant la fusion. Or, au cours de ce chauffage se produit non seulement l'expulsion de l'eau et du liant mais également un frittage. C'est à dire qu'il se produit un soudage entre les particules dès les températures intermédiaires (600 à 800°C) avec les caractéristiques suivantes :

- Aucune phase liquide ne participe au processus.
- Les actions de la pression et de la température ne sont pas simultanées mais successives (extrusion à froid puis pré-frittage sans pression)

- Le soudage est très rapide.
- Les deux constituants réagissent chimiquement entre eux en raison de la grande réactivité des poudres.

La réaction $W+C \longrightarrow WC$ se produit à partir de $800^{\circ}C$ à partir des éléments pulvérulents (ORTON 1964). Les diagrammes de diffraction de rayons X d'extrudés montrent plutôt la présence du W_2C dès $600^{\circ}C$. (Fig. 3.6.)

- Le processus ne modifie pratiquement pas la résistivité électrique apparente de l'extrudé. Un extrudé du type K (tungstène 10 microns, graphite et noir de carbone) chauffé à une température supérieure à $2000^{\circ}C$ a une résistivité voisine de $6 \mu \Omega m$ à température ordinaire. C'est à dire la même qu'après un recuit à $800^{\circ}C$.

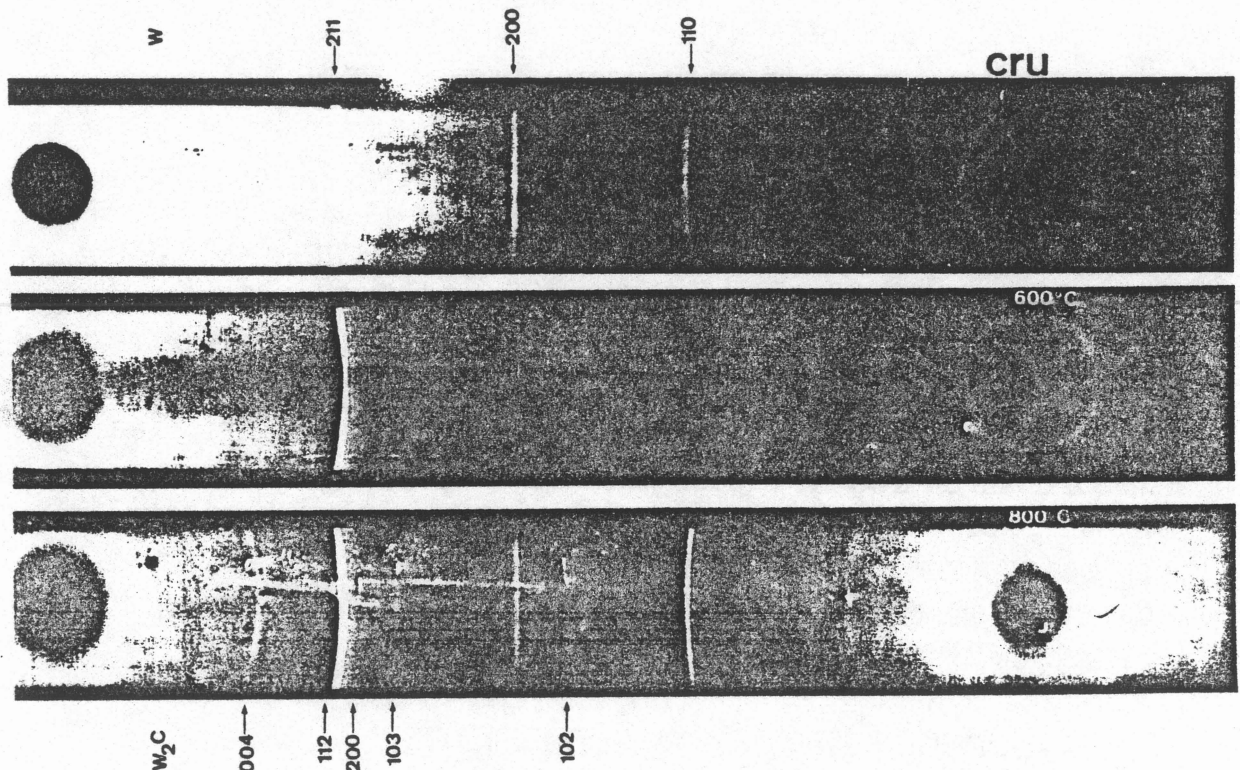


Figure 3.6. Clichés DEBYE-SCHERRER d'extrudés recuits (une heure).

Cependant le frittage a une cinétique plus lente que la fusion. L'enchaînement des deux opérations à la même vitesse a dû être rapidement abandonné.

Le pré-frittage est effectué à $800^{\circ}C$ durant 1 ou 2 heures dans un four à résistance sous balayage d'azote. En effet ni le WC ni le W_2C ne sont affectés par l'azote même à haute température (BRADSHAW, 1958). L'ensemble perd en souplesse d'utilisation. Les barreaux sont cependant d'une résistivité électrique apparente plus faible que lors d'un frittage rapide au défilé. L'absence de pollution dans le creuset froid le rend également beaucoup plus performant.

Une conséquence indirecte de la séparation des deux processus est apparue. L'empilement d'extrudés qui est effectué pour réaliser le frittage au défilé nuit à l'efficacité du creuset froid. En effet, pour des raisons pratiques, l'empilement descend par gravité et repose sur le fond du creuset froid. La pression est ainsi très forte sur le fond du creuset. Le contact thermique qui en découle augmente évidemment les pertes thermiques à travers le creuset froid et conduit quelquefois à la destruction du creuset. L'échauffement est tel qu'un secteur peut commencer à fondre.

La séparation des deux procédures conduit à entasser le minimum de matériau à fondre et ces inconvénients disparaissent.

2 - 4 - 2 - CARACTERE DE LA FUSION DES EXTRUDES

Le mélange fondu à 39 atomes % de carbone a une résistivité de l'ordre de $0,46 \mu \Omega m$ à la température ambiante. Cette valeur est "encadrée" par les résistivités propres des phases en présence (WC et W_2C) (Fig. 3.2.). Elle est très voisine de la valeur calculée $0,59 \mu \Omega m$. Il est vraisemblable que la résistivité du mélange fondu à la température de fusion est encadrée de la même façon et se situe vers $3 \mu \Omega m$. En d'autres termes, au cours du chauffage l'extrudé voit sa résistivité croître de 5 à 50 ou 60 $\mu \Omega m$ pour décroître brutalement à $3 \mu \Omega m$ à la fusion. La partie finale du chauffage et la fusion sont donc des processus du type explosif c'est à dire très brutalement accélérés. Les observations des variations de luminosité du mélange au cours de sa fusion confirment cette hypothèse.

3 - FREQUENCE DE FONCTIONNEMENT

Le choix de la fréquence du chauffage par induction joue également un rôle important (expression 3.1.)

Les fréquences basses permettent des profondeurs de pénétration importantes mais le rendement n'est acceptable que pour des matériaux de faible résistivité.

Aux fréquences élevées les courants induits permettent l'utilisation d'inducteurs de faible dimension. Le chauffage de matériaux très résistifs est alors possible avec un bon rendement.

Nous avons cherché à travailler à moyenne fréquence pour utiliser un générateur disponible. Les essais à 30 kHz et 50 kHz sont restés vains. Les calculs du tableau (3.2.) l'expliquent en partie. En effet à 30 kHz, un barreau préfritté offre à température ordinaire un rapport R/δ de l'ordre de 1,1 peu favorable (voir figure 2.3.).

Nous devrions malgré tout obtenir la fusion.

Nos tentatives ont montré que le chauffage provoquait des fissures longitudinales sur le barreau. Ces fissures accroissent sensiblement le trajet du courant. Tout se passe comme si la résistivité du barreau augmentait. Nous observons, après la fissuration et la coulée de quelques gouttes de métal liquide, une diminution nette de la luminosité du barreau. Le chauffage s'interrompt. Nous rapprochons cette fissuration caractéristique de la nature physicochimique du barreau. Il se forme bien l'hémi-carbure W_2C dès les températures moyennes par réaction chimique. Cependant le frittage n'affecte pas des distances très longues puisque le volume global du barreau ne change presque pas au cours du chauffage, jusqu'à des températures proches de la température de fusion. Nous pouvons imaginer que la réaction chimique de formation du carbure reste localisée à l'échelle des particules de carbone et de tungstène. Le transport de matière ne se fait pas sur des volumes suffisamment grands pour que des porosités disparaissent au cours du chauffage. Le barreau extrudé reste ainsi très fragile jusqu'à la fusion et se fissure.

Pour contourner cette difficulté, nous cherchons à augmenter la puissance spécifique transmise au barreau et pour cela nous augmentons la fréquence du chauffage. Les seuls essais concluants de fusion se sont produits au delà de 300 à 350 kHz.

4 - GENERATEUR

Dans cette gamme de fréquences et pour la puissance utilisée (100 kW) certains constituants du générateur deviennent sensibles aux échauffements et courts-circuits ; certains deviennent inopérants. L'élimination des pertes accessoires est cruciale. Le transport du courant entre le générateur et le coffret de compensation se fait notamment par câbles coaxiaux de manière à limiter les effets de mutuelle inductance parasites indésirables. La technologie des condensateurs et des inductances devient plus délicate. Tous ces aspects ont été principalement développés par le constructeur du générateur.

Nous nous sommes attachés à déterminer le fonctionnement optimal du générateur et principalement des triodes en fonction du rapport de contre-réaction.

Pour ce faire nous avons mesuré l'échauffement de l'eau de refroidissement des triodes ainsi que celui de l'eau de refroidissement du creuset froid. La mesure est effectuée à l'aide de trois thermocouples chromel-alumel montés en série (2 sur la sortie, 1 sur l'arrivée). Le thermocouple est aplati puis disposé sur une canalisation métallique préalablement isolée électriquement.

L'ensemble est isolé thermiquement de l'extérieur par un manchon en mousse de polyuréthane.

L'ensemble a un temps de réponse de quelques secondes. Entre 20 et 30°C, les tables classiques indiquent une réponse de l'ordre de 0,04 mV/°C pour chaque thermocouple soit 0,08 mV/°C au total.

La puissance absorbée par l'eau de refroidissement est donnée par l'expression.

$$P_{abs} = QC.DT \quad (3.5.)$$

où Q est le débit massique d'eau

C la chaleur spécifique de l'eau

DT l'échauffement mesuré.

Les mesures ont été effectuées avec une charge représentative des barreaux extrudés sous une puissance d'alimentation des triodes de 21kW. Les triodes ont besoin d'un chauffage pour émettre les électrons. Ce chauffage séparé, représente environ 5kW. Le tableau 3.3. résume les résultats obtenus sur un inducteur type de 3 spires avec une valeur de capacité de 0,66 μ F, oscillant à 350 kHz pour un rapport de transformateur amont $U_{générateur}/U_{inducteur}=9/8$.

P réseau désigne la puissance réseau absorbée par les triodes du générateur, abstraction faite de la puissance nécessaire au chauffage du filament (5kW).

rapport de transformateur grille U inducteur/U grille	13/16	12/13	12/16	9/16	1	13/18
Pabs 2 triodes kW	8,3	6,9	8,0	8,9	8,3	8,3
Pabs 2 triodes/P réseau %	39,5	32,9	38,1	42,4	39,5	39,5
Pabs creuset kW	6,6	7,7	6,3	5,5	6,2	6,3
Pabs creuset/P réseau %	31,7	36,6	30	26,2	29,5	30

Tableau 3.3. Importance du rapport de contre réaction grille sur la puissance disponible du générateur.

Ces mesures montrent l'importance du choix du rapport de transformation de la tension de grille sur la puissance absorbée par les triodes elles-mêmes. Elles montrent que les lampes du générateur absorbent au minimum un tiers de la puissance totale absorbée. Nous observons de plus que le rapport de transformation préconisé par le constructeur ne correspond pas toujours aux meilleures conditions de fonctionnement pour le générateur.

Pour le rapport 12/13 une mesure effectuée dans les mêmes conditions sur l'eau de refroidissement du coffret d'adaptation et de l'inducteur donne 10% de la puissance dissipée dans l'inducteur et 1,5% dans le coffret d'adaptation. Cela indique que dans les meilleures conditions, la puissance utile dissipée dans la charge ne dépasse guère 20% de la puissance totale appliquée aux triodes.

Il est à noter que pour les faibles valeurs de puissance appliquée à la triode, la puissance dissipée dans le creuset reste inférieure ou du même ordre que celle dissipée dans la triode. Au delà de 30 kW ce rapport est inversé.

Les mesures de puissance dégagée dans les triodes du générateur et dans le creuset froid ne permettent pas de conclure à priori sur la puissance transmise à la charge. Nos observations montrent cependant qu'il existe une corrélation entre les deux valeurs. Nous n'avons pas cherché à mesurer directement la puissance transmise à une charge froide. Le contact thermique entre la charge et le creuset n'est pas aisément reproductible. Par ailleurs l'évolution physico-chimique de l'extrudé au cours du chauffage est difficile à simuler.

5 - GEOMETRIE DU CREUSET FROID

5 - 1 - CONSIDERATIONS GENERALES

La forme générale du creuset est donnée par l'objectif que nous nous sommes fixé à savoir :

- atteindre les hautes températures 2750°C
- fondre un barreau extrudé cylindrique de rayon 10 mm
- couler sans interruption ou au moins sans à-coups
- couler le métal par quantités aussi faibles que possible
- surchauffer le métal pour favoriser sa dispersion.

Ces conditions sont à peu près remplies en utilisant un creuset de faible volume et comportant un trou de coulée de fort diamètre.

Le volume restreint aide à obtenir la température élevée. Le chauffage se produit sur une petite quantité de métal. La densité de puissance transmise s'en trouve d'autant plus accrue. L'ordre de grandeur du diamètre intérieur est choisi de manière à obtenir un bon couplage. C'est à dire que le rapport du diamètre du creuset au diamètre du barreau extrudé est le plus proche possible de 1.

Le creuset comporte un fond hémisphérique. Outre l'effet de lévitation déjà évoqué, le fond permet de contenir le barreau. Cette solution évite de faire appel à un système de manutention qui serait compliqué à mettre en place en raison de la présence du champ magnétique d'une part et des hautes températures d'autre part.

Le creuset comporte un trou de coulée de diamètre important. Ce trou de coulée permet au métal liquide de ne pas s'accumuler dans le fond du creuset.

Nous cherchons à former un jet de métal le plus mince possible pour le disperser sans encombres par la suite. Par ailleurs nous ne recherchons pas l'homogénéisation du liquide. En effet la taille des particules de carbone et de tungstène est petite et la pâte à extruder est homogénéisée avant le filage. A l'échelle du creuset la composition chimique reste constante au cours de la fusion. Accumuler du métal liquide dans le fond du creuset constitue une gêne supplémentaire, à cause de la température élevée, qu'il est bon d'éviter.

5 - 2 - NOMBRE DE SECTEURS

Le nombre de secteurs du creuset froid est choisi en tenant compte de considérations purement électriques (voir chapitre 2).

Le nombre de secteurs est également limité par des considérations pratiques. Le creuset est très exigü et chacun des secteurs doit être énergiquement refroidi à cause des fortes températures.

Au delà de 15 secteurs et pour un diamètre intérieur de 25 mm, la largeur de la face interne d'un secteur devient inférieure à 5 mm et le refroidissement acrobatique.

De même que la multiplicité des fentes accroît les risques de voir des particules de poudre se détacher des barreaux préfrittés et se loger entre deux secteurs.

Cependant, il ne faut pas perdre de vue que l'efficacité du creuset croît grosso modo avec le nombre de secteurs. En effet moins le nombre de secteurs est élevé et plus la différence de potentiel entre deux secteurs s'accroît. A 350 kHz une comparaison entre un creuset comportant 6 secteurs et un creuset comportant 12 secteurs le montre clairement. A cette fréquence il apparaît spontanément de nombreux courts-circuits entre secteurs. Ceux-ci sont nettement plus nombreux pour 6 secteurs.

Par ailleurs, lorsque le court-circuit est très violent il est capable de fondre localement les secteurs et de constituer de petites soudures qui éliminent partiellement la fente. Dans ces conditions, la fusion est plus difficile pour le creuset 6 secteurs.

5 - 3 - EPAISSEUR DES FENTES

L'épaisseur des fentes est très certainement le paramètre le plus important dans cette application particulière du creuset froid. Nous sommes en présence d'un métal liquide de densité élevée qui naturellement tend à s'écouler. Sa très haute température empêche d'obstruer les fentes à l'aide d'un isolant classique. A son contact l'isolant brûle et se carbonise pour former un facteur de pollution supplémentaire. Le carbone présent dans ces produits constitue d'ailleurs une source de courts-circuits entre secteurs. De même la très haute température empêche l'utilisation de colle ou de cales pour rigidifier le creuset. Notre principal souci a ainsi d'abord été de chercher à fonctionner sur un creuset où l'épaisseur de fente reste constante, pour pouvoir établir des comparaisons valables. Nous avons réduit pour cela la hauteur des tubes d'amenée d'eau dans les secteurs. Nous avons déterminé de la sorte une épaisseur optimale de l'ordre de 0,1 à 0,3 mm. Lorsque la fente est plus épaisse le métal s'écoule entre les secteurs ; dans cette zone il n'existe plus de force de lévitation. Le métal se solidifie instantanément et un des secteurs se perce ou les deux secteurs sont courts-circuités, ce qui provoque l'interruption de la fusion. Lorsque la fente est moins épaisse il se développe des courts-circuits qui constituent des micro-soudures. Progressivement les secteurs sont soudés entre eux et tout se passe comme si le nombre des fentes diminuait et avec lui l'efficacité du creuset.

Dans l'absolu, il serait souhaitable d'utiliser des fentes dont les deux faces constituent un angle. Le sommet de l'angle étant dirigé vers l'intérieur du creuset froid. En effet le besoin de fentes fines est surtout crucial à l'intérieur. A l'extérieur il constitue une gêne (courts-circuits). Dans la réalité nous devons tenir compte des contraintes d'usinage. Pour ce faire nous utilisons une double fente, épaisse, sur le pourtour, fine à l'intérieur. (voir Figure 2.9.)

5 - 4 - FORME DU CREUSET

Le creuset comporte un fond hémisphérique. Son rôle est de contribuer à contenir le matériau à fondre. Sa forme générale ne doit comporter aucun élément susceptible de constituer une gêne pour l'écoulement du métal liquide. Pour cette raison, nous avons préféré une forme sphérique. De la même façon, l'angle au trou de coulée doit rester assez proche de 90°. L'aspérité créée par l'usinage du trou de coulée doit être soigneusement limée. Sinon elle constituerait un site de solidification et par la suite un point d'ancrage du liquide au creuset.

5 - 5 - TROU DE COULEE

Le trou de coulée a été étudié en fonction du caractère des extrudés à savoir leur brusque changement de résistivité au cours de la fusion. Nous nous sommes efforcés d'essayer de contenir dans le creuset une petite quantité de métal liquide de manière à pouvoir amorcer directement la fusion sur la partie du barreau extrudé qui vient en contact avec le métal. En effet, à cause des résistivités, le chauffage est plus efficace sur le liquide que sur l'extrudé. De cette manière, la fusion s'enchaîne relativement rapidement par des à-coups successifs et rapprochés. La coulée pour sa part est formée de petits jets qui se transforment par la suite en gouttelettes peu volumineuses et par conséquent faciles à disperser. Avec un trou de coulée dont le diamètre effectif vaut 11 mm la fusion s'enchaîne au mieux. La quantité de métal liquide présente dans le creuset reste minime. Lorsque nous coupons brutalement la puissance nous pouvons recueillir entre 5 et 15 g de métal liquide. Il est à noter qu'une faible part du liquide reste en contact avec l'extrudé. Les premiers essais avec un trou de coulée de diamètre plus important donnent des coulées plus espacées dans le temps. Lorsque le métal fondu est accumulé en quantité suffisante il s'écoule complètement. Le réamorçage de la fusion immédiatement après une coulée est plus difficile car il ne s'opère que sur une partie extrudée pré-frittée. La quantité de métal coulé est par ailleurs plus importante et la dispersion est plus difficile.

Nous avons également essayé des diamètres de trou de coulée plus petits. Dans cette configuration le métal liquide tend à s'accumuler dans le creuset. Les forces de lévitation ne parviennent plus à maintenir le métal liquide éloigné de la paroi du fond du creuset. Au fur et à mesure que la partie active du creuset se remplit la fusion se ralentit pour s'arrêter d'elle-même. Dès que le creuset devient moins efficace, la surchauffe du métal liquide s'amoindrit. Le métal y perd en fluidité. Il arrive même qu'il s'écoule un mélange liquide-solide. Dans ces conditions la pulvérisation devient inopérante. De ce point de vue, le procédé est très sensible aux écarts de rendement du creuset.

Le second aspect concernant le trou de coulée est sa hauteur propre. En effet le trou de coulée constitue une zone où les lignes du champ magnétique sont resserrées et par conséquent où la densité des courants induits est plus élevée. Cependant le trou de coulée constitue une ouverture vers le milieu extérieur. Les échanges par rayonnement y sont plus développés que vers le creuset en cuivre qui constitue une surface réfléchissante. Paradoxalement c'est au trou de coulée que la surchauffe devrait être la plus importante et c'est à cet endroit que les pertes thermiques sont les plus grandes.

Nous avons résolu ce problème en allongeant le trou de coulée. De la sorte, le cône de rayonnement émis par le métal liquide est rétréci. Nos essais avec une hauteur de 10 mm sont satisfaisants. Nous reproduisons dans le tableau 3.4. les caractéristiques géométriques des différents types de creuset froid étudiés. Le creuset froid du type N° 6 est le plus satisfaisant.

Type N°	nombre de secteurs	diamètre du trou de coulée (mm)	hauteur du trou de coulée (mm)	rayon de courbure du fond (mm)	hauteur totale (mm)	Remarque
1	12	14	4	16,5	50	creuset sans fond
2	4		10		100	
3	6	11	10	13,75	100	
4	6	8	10	5	60	
5	6	8	10	13,5	80	
6	6	11	10	13,5	80	

Tableau 3.4. Caractéristiques géométriques successives des creusets froids étudiés.

6 - FONCTIONNEMENT

Le fonctionnement global du four à creuset froid est le suivant :

le creuset est chargé en barreaux extrudés préfrittés, 200g au maximum. Le chauffage et la fusion s'opèrent sur l'extrémité inférieure du creuset. La hauteur de l'inducteur ne dépasse pas 50 mm. Une petite quantité de métal liquide est maintenue contre l'extrudé dans le fond du creuset. Lorsqu'elle dépasse un certain seuil que nous estimons entre 10 g et 15 g, elle s'écoule. Il reste un peu de métal liquide dans le fond du creuset. L'extrudé descend légèrement pour occuper l'espace laissé libre par le métal fondu. La fusion s'enchaîne sur le fond de l'extrudé. Le métal liquide resté au fond du creuset, de par sa résistivité faible, aide à l'enchaînement du chauffage. En effet le chauffage est plus important sur le métal liquide que sur l'extrudé préfrité.

Nous obtenons de la sorte la succession chauffage-fusion-coulée qui se reproduit environ 1 fois par seconde et qui concerne environ 10 g de matériau (Figure 3.8.)

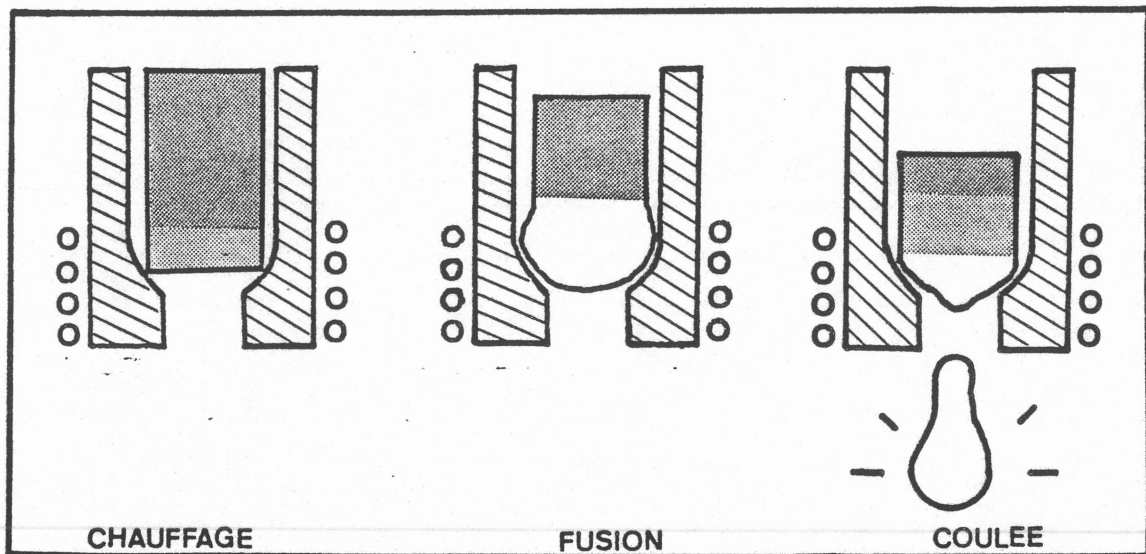


Figure 3.8. Représentation schématique de la fusion semi-continue de barreaux extrudés en creuset froid.

L'obtention d'un enchaînement régulier de fusions est obtenu avec une puissance consommée par les triodes de l'ordre de 80kW. Nous estimons que la charge en reçoit 20 % (paragraphe 4) soit 16 kW. Cette estimation est à rapprocher de la puissance minimale nécessaire pour porter 10g/s de carbone à 2700°C et le fondre.

$$P = Q_m(C_p \cdot \Delta T + L_f w_c) \quad (3.6.)$$

où C_p est la chaleur spécifique et $L_f w_c$ la chaleur latente de fusion du mélange soit avec nos évaluations (annexe 1), $P = 10 \text{ kW}$.

L'énergie spécifique nécessaire pour la fusion par ce procédé s'écrit :

$$W = (80 + 5) \text{ kW} \cdot 1 \text{ heure} / 36 \text{ kg/h} = 2,4 \text{ kWh/kg}.$$

7 - BILAN DU CHANGEMENT DE PROCEDE DE FUSION

Le passage du four à creuset graphite au four à creuset froid ne va pas sans introduire quelques inconvénients. La consommation énergétique s'est fortement accrue tant pour le générateur de tension haute fréquence que pour le four de préfrittage. Les manipulations nouvelles du produit sont apparues pour la fusion.

Cependant le prix de la consommation énergétique est relativement peu important au regard du coût du matériau lui-même. D'autre part les manipulations de poudres compactées sont évidemment plus aisées que celles de poudres libres. Enfin le four est devenu incomparablement plus souple d'utilisation, puisque la fusion peut être interrompue et réactivée en une ou deux minutes.

CHAPITRE - 4 -
PROCEDES DE PULVERISATION
D'ALLIAGES METALLIQUES
FONDUS

1 - REVUE DES DIFFERENTS PROCEDES

Les procédés qui permettent de fabriquer des poudres d'alliages métalliques à partir du liquide sont essentiellement des procédés mécaniques. Du point de vue fondamental, la pulvérisation intervient lorsqu'on parvient à transmettre au liquide une accélération supérieure aux forces de tension superficielle. Le métal se divise pour reformer des sphérules nettement plus petites en relation avec l'accélération et la tension superficielle (HODKIN, 1973).

On distingue trois grandes classes de procédés de pulvérisation de poudres métalliques : l'atomisation, la pulvérisation centrifuge et la pulvérisation sous vide.

1 - 1 - ATOMISATION PAR GAZ

L'atomisation par gaz est la méthode la plus répandue car elle permet de contrôler les qualités chimiques, la propreté, la taille et la forme de la poudre obtenue.

L'atomisation à l'eau est réservée aux alliages peu oxydables et donne en général un résultat de moins bonne qualité notamment sur la forme des particules.

Le principe de l'atomisation reste le même, il consiste à désintégrer un jet de métal liquide à l'aide d'un jet de gaz ou de vapeur à très forte vitesse (figure 4.1.)

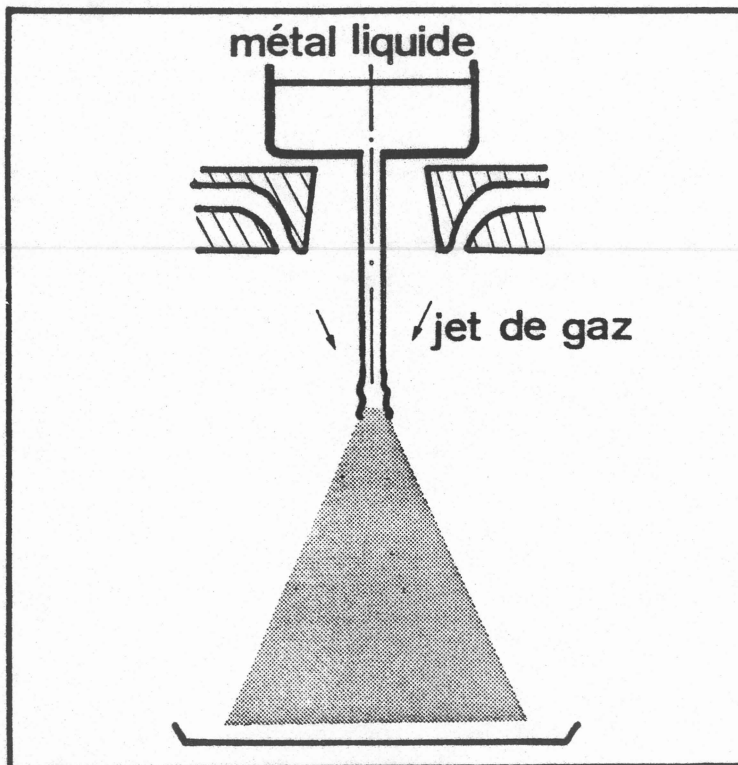


Figure 4.1. Atomisation par gaz.

Les pressions typiquement utilisées sont comprises entre 14 et 42 atmosphères et la vitesse du jet de gaz entre 50 et 150 m/s. Le procédé se décompose entre trois étapes (SEE, 1973). Lorsque le jet de liquide entre dans la zone de haute pression une perturbation naît puis croît à la surface du jet. Le jet se transforme en un cône creux à la périphérie duquel se forme des ligaments. Les ligaments arrachés par le gaz se transforment en particules presque sphériques avant de se solidifier. Le "bras" qui relie l'extrémité du ligament à la nappe formée à l'extrémité du jet liquide se transforme à son tour en une sphère plus petite, c'est ce qui explique la présence d'un double maximum dans la courbe de répartition granulométrique (Figure 4.5. Courbe AG).

1 - 2 - PULVERISATION CENTRIFUGE

Dans les méthodes de pulvérisation centrifuge c'est l'accélération d'une pièce tournante qui communique une partie de son énergie cinétique au métal en fusion.

La pièce tournante peut être le métal à fondre lui-même, c'est le procédé de l'électrode tournante. Le barreau du métal à fondre est entraîné en rotation, tandis que son extrémité est fondue par un arc électrique ou par bombardement électronique.

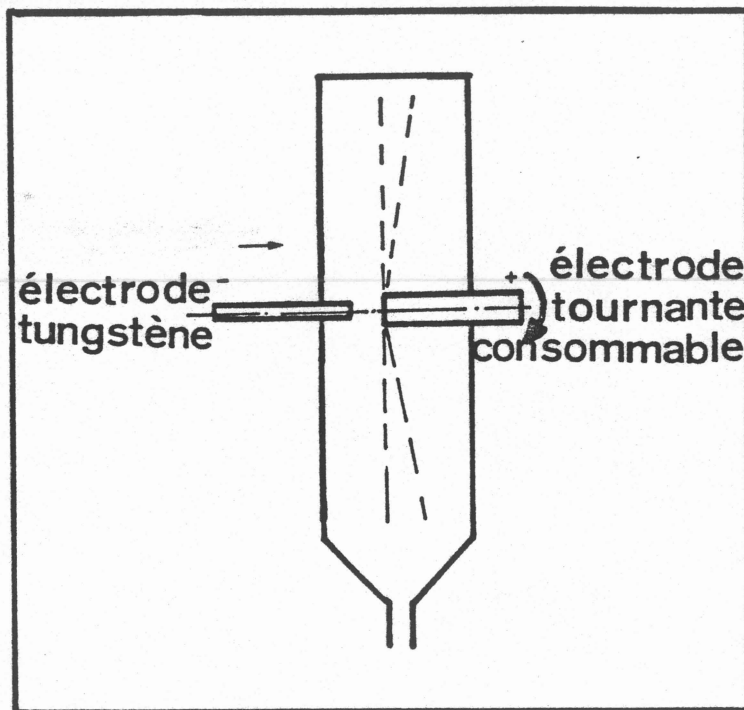


Figure 4.2. Pulvérisation centrifuge.

Le métal fondu est éjecté par l'accélération centrifuge. Les sphérules de métal se solidifient avant de heurter les parois refroidies de l'enceinte. La répartition granulométrique est également bimodale (CHAMPAGNE 1980) (Figure 4.5. Courbe ET)

Un autre procédé de pulvérisation centrifuge a été développé par la Société PRATT et WHITNEY. Le jet de métal liquide tombe sur un disque tournant à très grande vitesse (400 à 600 tr/s). Les sphérules produites traversent plusieurs jets violents de gaz qui leur imposent une très grande vitesse de refroidissement (10^5 K/s). Pour cette raison, le procédé relève de la solidification rapide (COX, 1976) (Figure 4.3.) La répartition granulométrique obtenue est représentée par la courbe DT de la figure (4.5.).

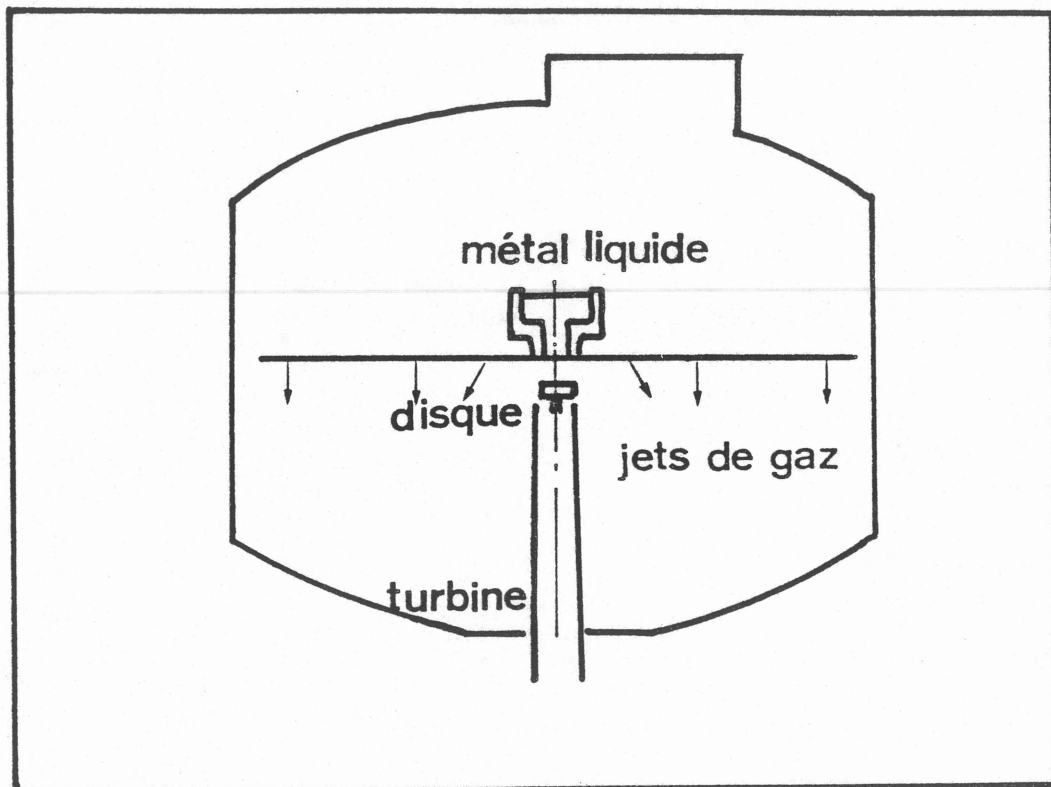


Figure 4.3. Pulvérisation par disque tournant

1 - 3 -PULVERISATION SOUS VIDE

Le procédé de pulvérisation sous vide consiste à sursaturer le métal liquide d'un gaz sous pression et à l'exposer brutalement au vide (figure 4.4.). Le gaz utilisé est en général de l'hydrogène. (WENTZELL, 1974)
(Figure 4.5. Courbe PV)

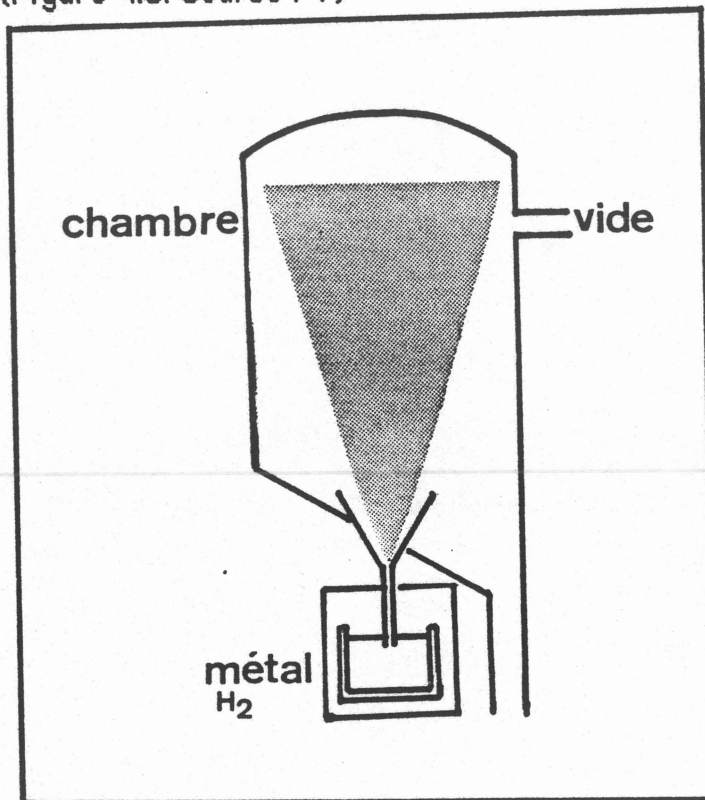


Figure 4.4. Dégazage sous vide.

1 - 4 - CARACTERISTIQUES GENERALES

Le tableau 4.1. résume les principales caractéristiques des quatre procédés que nous venons de décrire (GRANT, 1983).

procédé	diamètre moyen (μm)	vitesse du refroidissement (K/s)	vitesse de rotation (rd/s)
atomisation par gaz	50 - 70	$1 - 10^2$	
électrode tournante	200	10^2	1570
disque tournant	70 - 80	10^5	2500 - 3800
pulvérisation sous vide	40 - 70	10^2	

Tableau 4.1. Caractéristiques des principaux procédés de pulvérisation.

La répartition granulométrique typique obtenue est représentée par les courbes de la figure (4.5.)

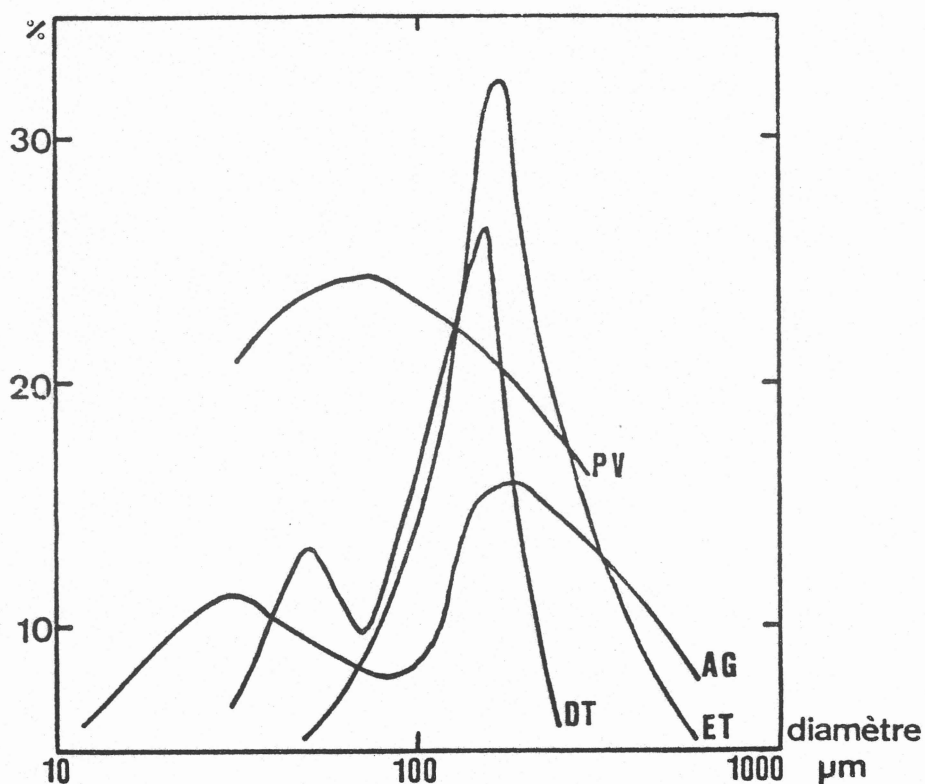


Figure 4.5. Répartition granulométrique obtenue pour différents procédés d'après LAWLEY 1986.

Il existe d'autres procédés pour disperser un jet de métal liquide en sphérules. Bien peu ont franchi le stade du laboratoire. La plupart font appel à des technologies compliquées : hautes pressions, hautes vitesses...

Nous nous sommes attachés à rechercher une méthode simple et d'utilisation aisée. Nous avons retenu la méthode du rouleau tournant.

CHAPITRE - 5 -
ANALYSE DE LA PULVERISATION
PAR ROULEAU TOURNANT

1 - LE PROCEDE

Dans ce procédé, le jet de métal liquide tombe sur un cylindre métallique massif, tournant à grande vitesse. Le métal est accéléré par le rouleau et se disperse en sphérules. Celles-ci sont projetées à l'intérieur d'un tube aux parois refroidies et canalisant un flux d'azote à contre-courant (Figure 5.1.)

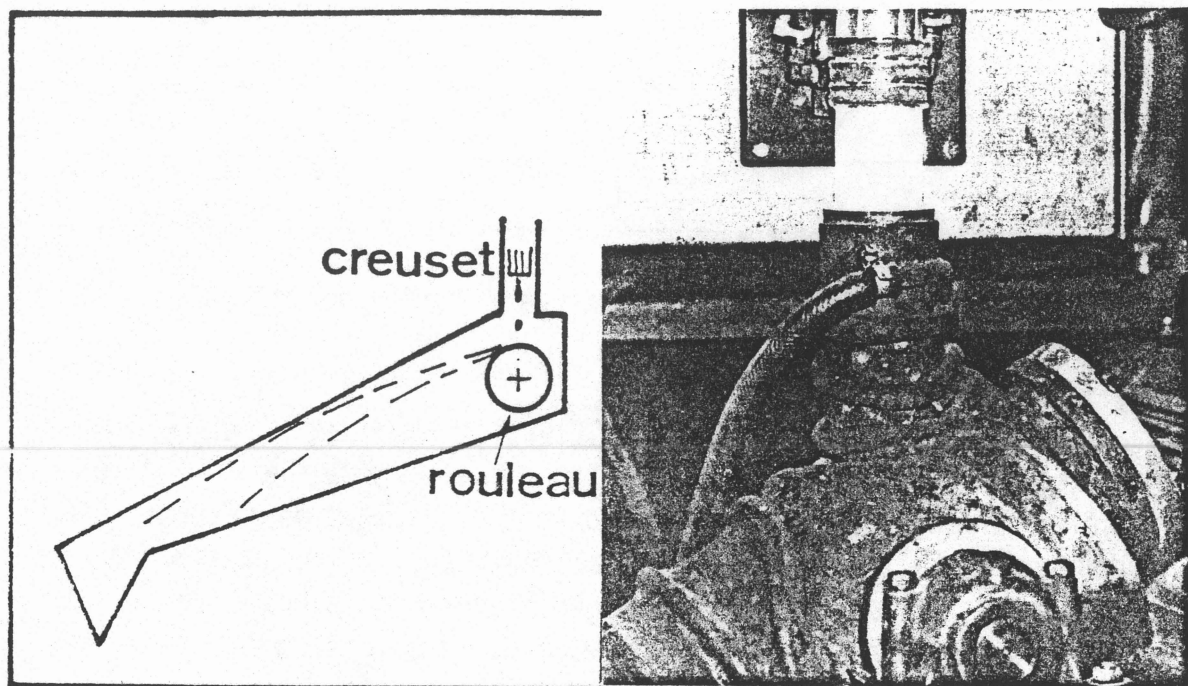


Figure 5.1. Schéma de principe de la dispersion par rouleau tournant.

La procédure de pulvérisation se décompose en trois étapes :

- 1 - coulée du métal liquide surchauffé et formation de gouttes
- 2 - accélération de chaque goutte et pulvérisation
- 3 - refroidissement et solidification finale des sphérules au cours de la trajectoire dans le gaz.

2 - SURCHAUFFE DU METAL LIQUIDE

Le métal liquide est fondu par induction dans un creuset froid (Chapitre 3). La forme du creuset froid et notamment de son trou de coulée a été étudiée pour surchauffer légèrement le métal liquide. La longueur du trou de coulée a été augmentée (10 mm) pour allonger le trajet du métal liquide dans cette zone de fort champ magnétique. La température de coulée du métal liquide à la sortie du creuset froid a été mesurée à l'aide d'un pyromètre à deux couleurs IRCON pour plusieurs compositions du mélange carbone-tungstène. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5.1.

Composition du mélange coulé (atomes % de carbone)	33,9	34,3	34,9	36,1	36,2
T de coulée moyenne (°C)	2920 +/- 20	2800	2935 +/- 15	2870 +/- 90	2960 +/- 40
Nombre de mesures	3	1	2	5	3
caractère de la coulée	difficile	fluide	difficile	fluide	fluide
intervalle de solidification d'après RUDY (°C)	6,7	13,3	15,6	5,6	4,4
T de fusion d'après RUDY (°C)	2766	2762	2756	2742	2740
Surchauffe (°C)	154	38	179	128	220

Tableau 5.1. Mesure de la température de coulée de différents alliages carbone-tungstène.

La précision indiquée représente l'incertitude entre les différentes mesures. La précision inhérente à la technique de mesure et à l'appareil n'a pas été évaluée. La visée se fait directement sur le jet de métal liquide ou sur une succession de gouttes à travers un tube de silice transparente. Ce type d'appareil n'est en principe pas gêné par les poussières, fumées, vapeurs ou dépôts présents sur le tube. Cependant la mesure se fait sur une goutte très fugitive. Il est possible que la surchauffe varie d'une goutte à l'autre. La valeur mesurée représente la température maximale du métal liquide ayant défilé pendant 0,2 s.

3 - HAUTEUR DE CHUTE

La hauteur de chute, c'est à dire la hauteur séparant le trou de coulée du rouleau de dispersion est déterminante pour le procédé.

Lorsque le creuset se trouve très rapproché du rouleau le liquide rebondit littéralement sur le rouleau, du fait de l'accélération centrifuge. L'impact du métal sur le rouleau est suivi d'une projection dans des directions qui forment un cône dont l'axe serait l'axe de coulée. La pulvérisation est très peu efficace. Le métal se solidifie sur les parois du tube de coulée.

En revanche, lorsque le trou de coulée se trouve très éloigné du rouleau, le métal n'est quasiment plus pulvérisé. Le produit obtenu percute violemment les parois de la chambre de récupération. Il est constitué de grosses particules très aplaties. Cela nous conduit à penser que la goutte arrive sur le rouleau avec une fraction solidifiée importante. Son caractère pâteux l'empêche de se diviser en sphérules.

Hauteur de chute (m)	résultats
0,15 à 0,28	projections sur le tube vertical
0,28 à 0,40	pulvérisation
0,40 à 0,60	grosses particules aplaties

Tableau 5.2. Effet de la hauteur de chute sur la pulvérisation.

La pulvérisation est effectuée convenablement entre 0,28 et 0,40m. Cependant la hauteur de coulée optimale pour les compositions que nous avons étudiées est de 0,40m. Le temps de coulée correspondant vaut environ 0,286 s, si nous faisons abstraction de l'effet des forces de frottement du gaz environnant sur la particule.

4 - PREMIERE ETAPE DE SOLIDIFICATION

Au cours de sa chute verticale la goutte se refroidit surtout par rayonnement en raison de sa température élevée. L'effet de convection est faible. La vitesse de défilement de l'argon est d'environ 0,3 cm/s. Un calcul détaillé du refroidissement et de la solidification est fait au chapitre 6. Le coefficient moyen d'échanges thermiques vaut $650 \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ dans cette étape. Nous assimilons la goutte à une sphère de rayon 2,5 mm.

(voir Figure 5.3.)

5 - MESURE DE LA TENSION SUPERFICIELLE

Pour déterminer le diamètre moyen des gouttes nous avons été amenés à faire des photographies du jet de métal et de sa transformation en gouttes. Les temps d'exposition sont très courts (1/4000 s.). Nous utilisons ces images pour déterminer la tension superficielle du métal liquide à la température de fusion. Les deux méthodes utilisées sont celle de la goutte pendante, et celle du poids de la goutte.

5 - 1 - TECHNIQUE DE LA GOUTTE PENDANTE

5 - 1 - 1 - FONDEMENTS THEORIQUES

Elle consiste à considérer l'équilibre d'une goutte de métal liquide. La surface de la goutte constitue une surface courbe qui obéit à l'équation de capillarité (ADAMSON, 1967).

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (5.1.)$$

où ΔP est la différence de pression de part et d'autre de la surface.
 σ est la tension superficielle entre le liquide et le gaz environnant.

R_1 et R_2 sont les rayons de courbure principaux de la surface.

Pour simplifier le problème nous assimilons la goutte à une surface de révolution. La figure 5.2. représente le contour d'une goutte dans un repère xOz où O représente l'extrémité de la goutte.

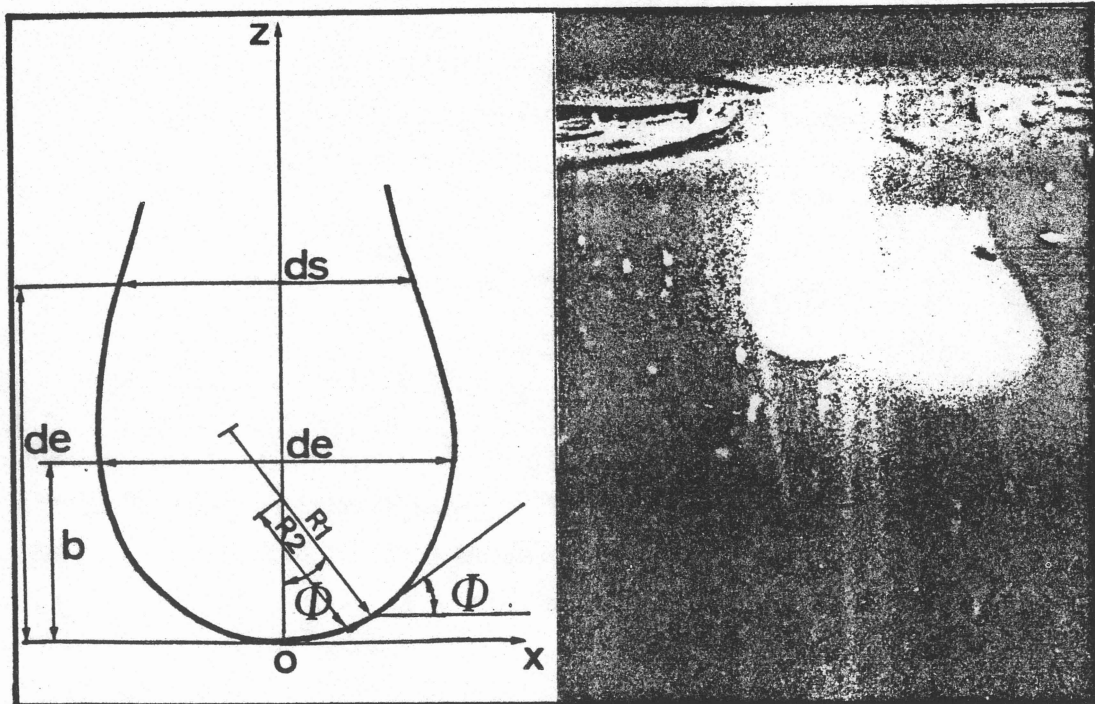


Figure 5.2. Détermination de la tension superficielle par la méthode de la goutte pendante.

Pour le point O, $R_1=R_2=b$ et $\Delta P=2 \sigma/b$

Pour le point M (x, z) nous considérons R_1 dans le plan de la figure 5.2.

$$R_1 = ds/d\Phi \quad (5.2.)$$

s est la coordonnée curviligne de la surface.

Φ est l'angle formé par la normale à la surface en M et l'axe de révolution.

R_2 est dans le plan perpendiculaire à celui de la Figure 5.2.

Pour des raisons de symétrie :

$$R_2 \sin \Phi = x \quad (5.3.)$$

Ainsi à l'altitude z l'équation (5.1.) s'écrit :

$$\sigma \left(1 / (ds/d\Phi) + (\sin \Phi / z) \right) = -\Delta \rho g z + 2\sigma/b \quad (5.4.)$$

$\Delta \rho$ représente la différence de masse spécifique entre le liquide et le gaz environnant.

En divisant par σ / b :

$$1 / ((ds/d\Phi)/b) + \sin \Phi / (z/b) = -(\Delta \rho g b^2 / \sigma) z / b + 2 \quad (5.5.)$$

L'équation (5.5.) permet de calculer l'expression : $\beta = (\Delta \rho g b^2 / \sigma)$ en fonction de la forme de la goutte c'est à dire de z et x ou s et Φ .

On a tabulé ainsi en fonction du paramètre (ds/de) la quantité :

$$1/H = 1 / (\beta (de/b)^2) = b^2 / (\beta de^2) \quad (5.6.)$$

où de, est le diamètre équatorial de la goutte et ds le diamètre de la goutte pris à la distance de, de son sommet (STAUFFER, 1965). On peut faire les mêmes calculs à partir d'autres caractéristiques géométriques de la goutte comme par exemple le diamètre maximal et le diamètre minimal (WINKEL, 1965).

Nous obtenons à partir de l'expression de β :

$$\sigma = \Delta \rho g b^2 / \beta = \Delta \rho g de^2 (1/H) \quad (5.7.)$$

Nous assimilons $\Delta \rho$ à ρ_{carbure} car nous négligeons la masse spécifique du gaz par rapport à celle du carbure. La masse spécifique du mélange à 39 atomes % de carbone à la température de fusion est évaluée en tenant compte de la dilatation thermique du carbure (annexe 1) soit

$$\rho_{\text{carbure}} = 14,6 \text{ g/cm}^3.$$

5 - 1 - 2 - RESULTATS

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau (5.3.)

de (mm.)	4,48	4,92	5,2	4,5	5,3	4,5	4,8	5,4	6,88	4,64
ds/de	0,857	0,906	0,923	0,907	0,926	0,867	0,867	0,771	0,907	0,862
1/H	0,47126	0,40602	0,38602	0,40481	0,38260	0,45691	0,45691	0,62336	0,40481	0,46565
sigma (N/m)	1,4	1,4	1,5	1,2	1,8	1,4	1,5	2,6	2,8	1,4

Tableau 5.3. Mesure de la tension superficielle par la méthode de la goutte pendante.

Nous obtenons $\sigma_{\text{carbure}} \simeq 1,7 \pm 0,6 \text{ N/m}$.

Ces résultats sont peu précis. D'une part nous avons négligé l'effet du champ magnétique sur la forme de la goutte. D'autre part, la méthode de la goutte pendante concerne habituellement une goutte immobile et en équilibre. Le jet de métal liquide est mécaniquement instable. Les oscillations qui se propagent à sa surface ont été négligées.

5 - 2 - METHODE DU POIDS DE LA GOUTTE

5 - 2 - 1 - FONDEMENTS THEORIQUES

Nous avons utilisé une seconde technique de mesure. Elle consiste à peser chacune des gouttes tombant du trou de coulée. Au moment de la rupture du jet de métal liquide, la tension superficielle équilibre le poids de la goutte.

$$mg = 2\pi r \sigma \quad (5.8.)$$

où m est la masse de la goutte, σ sa tension superficielle et r le rayon du trou de coulée.

En réalité une partie du liquide reste fixée au trou de coulée en raison du processus de formation de la goutte. La goutte se sépare du jet de métal liquide par la rupture d'un "bras" très mince de métal liquide. Celui-ci se développe entre le jet de métal et la goutte (Figure 5.3.)

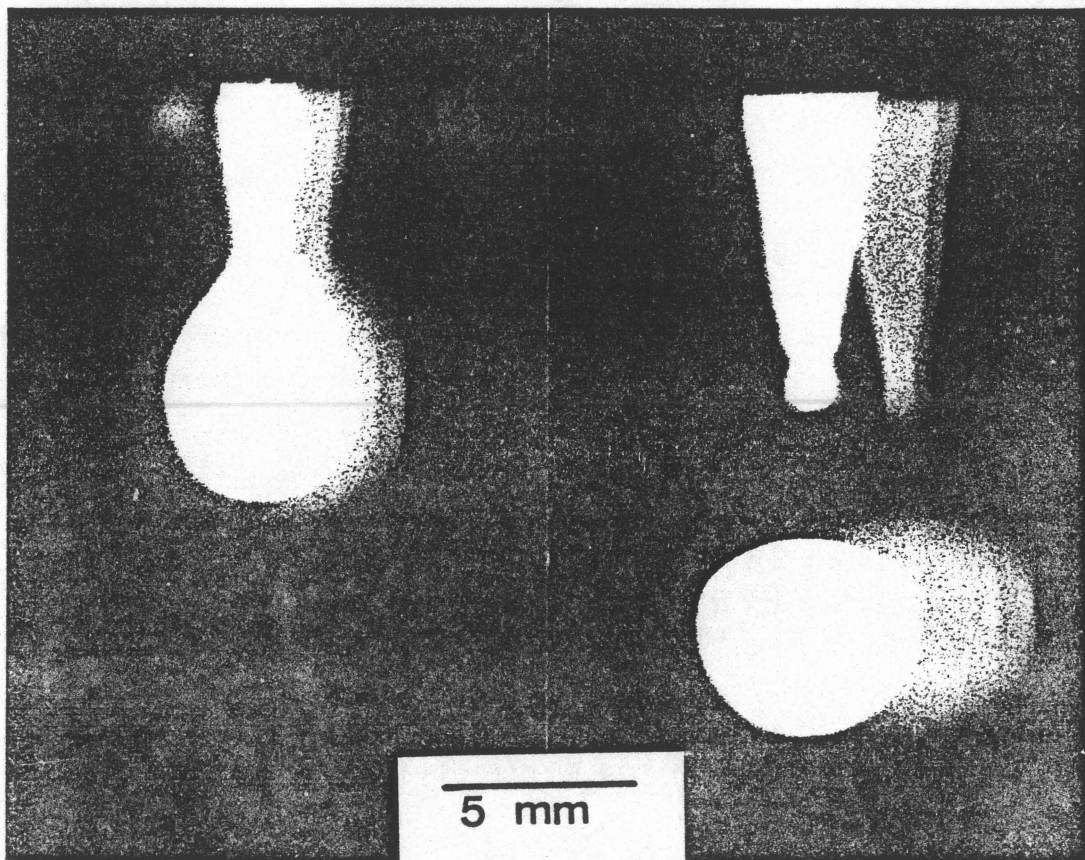


Figure 5.3. Mécanisme de formation de la goutte.

La fraction de liquide qui tombe a été déterminée comme une fonction du produit $\propto V^{1/3}$ (HARKINS 1919).

V étant le volume de la goutte.

Ainsi nous obtenons la relation :

$$\sigma = mg / (2\pi r \cdot f(r V^{1/3})) \quad (5.9.)$$

ou bien

$$\sigma = F mg / r \quad (5.10.)$$

F étant une fonction tabulée (CALVERLEY, 1957).

5 - 2 - 2 - RESULTATS

Pour mesurer le poids de la goutte nous faisons couler très peu de métal de manière à obtenir une seule ou deux gouttes. Le métal liquide est recueilli dans un creuset en céramique fixé très près du trou de coulée pour éviter les projections. Son contenu est pesé après refroidissement. La valeur moyenne du poids de la goutte ainsi déterminé est $(0,72 \pm 0,1g)$ le rayon du trou de coulée vaut 9 mm.

Ainsi V/r^3 vaut 0,07 soit $F=0,245$

Nous obtenons pour la tension superficielle :

$\sigma = 1,9 \text{ N/m}$

5 - 3 - DISCUSSION

La corrélation entre la tension superficielle des métaux liquides purs et leur température de fusion (ALLEN 1963) placerait la tension superficielle du mélange carbone-tungstène vers $2,3 \text{ N/m}$.

Nos résultats donnent trois valeurs différentes.

$\sigma_{\text{carbure}} = 2,3 \text{ N/m}$ (corrélation)

$\sigma_{\text{carbure}} = 1,7 \text{ N/m}$ (goutte pendante)

$\sigma_{\text{carbure}} = 1,9 \text{ N/m}$ (poids de la goutte).

Il semble que le caractère dynamique des mesures tende à modifier la valeur de la tension superficielle. En effet la tension superficielle diminue en fonction de l'âge de la goutte (ADAMSON 1967).

Il est également possible que des impuretés telle que l'oxygène adsorbé à la surface abaissent la tension superficielle du métal liquide.

Nous considérons que le mélange liquide contenant 39 atomes % de carbone présente une tension superficielle de $1,8 \text{ N/m}$.

6 - EVALUATION DE LA FRACTION SOLIDIFIEE SUR LE ROULEAU

La goutte de métal liquide qui arrive sur le rouleau reste très brièvement en contact avec le rouleau. Nous pouvons faire une évaluation de la durée du contact entre le métal liquide et le rouleau à partir de l'angle formé par l'axe de coulée et la direction moyenne des sphérules pulvérisées. Des observations visuelles montrent que cet angle ne dépasse pas 30° ou 0,523 rd.

Cela indique que la goutte reste en contact avec le rouleau pendant un temps maximal

$$t = 0,523 \text{ rd} / 750 \text{ rds} = 0,7 \text{ ms}$$

Au cours de ce contact, elle acquiert une partie de l'énergie cinétique du rouleau. Parallèlement il se produit un échange de chaleur entre la goutte en solidification et le rouleau tournant.

Nous avons mesuré grossièrement la température d'équilibre du rouleau en utilisant des bandes indicatrices de température COMARK. Il s'agit de pastilles qui changent irréversiblement de couleur selon que la température ait été ou non atteinte.

Nous obtenons $T_{\text{rouleau}} = 160 \pm 6^\circ\text{C}$

Nous utilisons ce résultat pour obtenir une idée de la fraction solidifiée durant le contact. Nous supposons que la chaleur absorbée par le rouleau n'est constituée que de la chaleur latente de solidification de la goutte. En régime établi le bilan de chaleur du rouleau s'écrit :

$$Q_m \cdot FS \cdot L_f = S \cdot h \cdot (T_{\text{rouleau}} - T_G) \quad (5.11.)$$

Q_m représente le débit massique de liquide.

FS la fraction solidifiée pendant le contact.

L_f la chaleur latente de fusion du métal

S est la surface du rouleau

h est le coefficient d'échanges thermiques entre le rouleau et le gaz environnant.

Le rouleau est un cylindre massif de cuivre. Il se refroidit simplement par convection forcée dans le flux de gaz. Le nombre de REYNOLDS du rouleau vaut :

$$Re = D^2 \omega / (2 \nu) \quad (5.12.)$$

où D est le diamètre du rouleau, ω sa vitesse angulaire et ν la viscosité cinématique de l'argon.

Nous supposons que la viscosité garde une valeur constante, celle déterminée à une température qui est la moyenne entre la température du rouleau, 160°C et celle de l'enceinte refroidie à l'eau, 20°C, soit 90°C.

A cette température η vaut environ $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ et le nombre de PRANDTL vaut 0,695 (SACADURA, 1978).

Pour $D=0,1 \text{ m}$ et $\omega = 750 \text{ rd/s}$, le nombre de REYNOLDS vaut

$$Re = 1,875 \cdot 10^5$$

Le nombre de REYNOLDS est élevé ; pour évaluer le coefficient d'échanges thermiques nous utilisons la corrélation de KAYS (1958) :

$$Nu = 0,135 \cdot (0,5 \cdot Re^2 \cdot Pr)^{1/3} \quad (5.13.)$$

Soit $Nu=311$

Le coefficient de transfert s'écrit :

$$h = Nu \cdot k_{aa} / D \quad (5.14.)$$

où k_{aa} est la conductivité thermique de l'azote ; à 90°C, k_{aa} vaut

$$0,03 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{Soit } h=93 \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-1}$$

Ainsi la fraction solidifiée au cours du contact sur le rouleau vaut d'après l'expression (5.11.)

$$FS = Sh \cdot (T_{\text{rouleau}} - T_G) / Q_m \cdot L_f.$$

Pour un débit massique de 10 g/s et une surface d'échange de 0,028 m² nous obtenons :

$$FS=0,20$$

Pour effectuer ce calcul approché nous avons négligé l'évacuation de chaleur par l'arbre et les roulements.

Cependant la fraction solidifiée obtenue nous paraît légèrement surestimée. En effet, la température du gaz est peut-être légèrement supérieure à nos estimations. Par ailleurs, nous négligeons le rayonnement du métal vers le rouleau ainsi que la chaleur sensible du métal liquide.

7 - FORME ET TAILLE DES PARTICULES

La poudre obtenue après dispersion sur le rouleau est quasi-sphérique (voir Figure 5.4.)

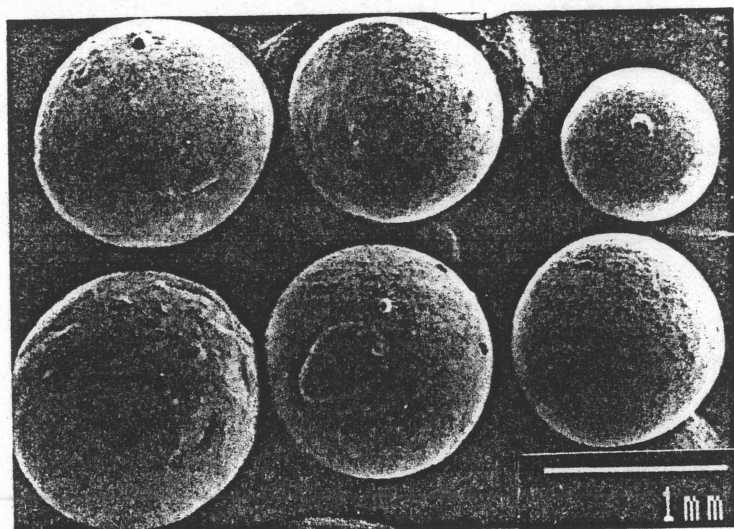


Figure 5.4. Micrographie électronique de la poudre obtenue par le rouleau tournant.

La répartition granulométrique de cette poudre est relativement dispersée. Pour établir la répartition granulométrique, le résultat d'une opération de dispersion est passé à travers une succession de tamis. Chacune des fractions retenue sur un tamis est pesée puis rapportée au poids de l'ensemble. Pour éliminer l'effet d'écart de taille des tamis, nous ramenons chaque fraction massique, à l'écart de taille entre le tamis qui a retenu la fraction considérée et le tamis de taille immédiatement supérieure (CHAMPAGNE 1980). Nous obtenons ainsi la courbe de la figure (5.5.)

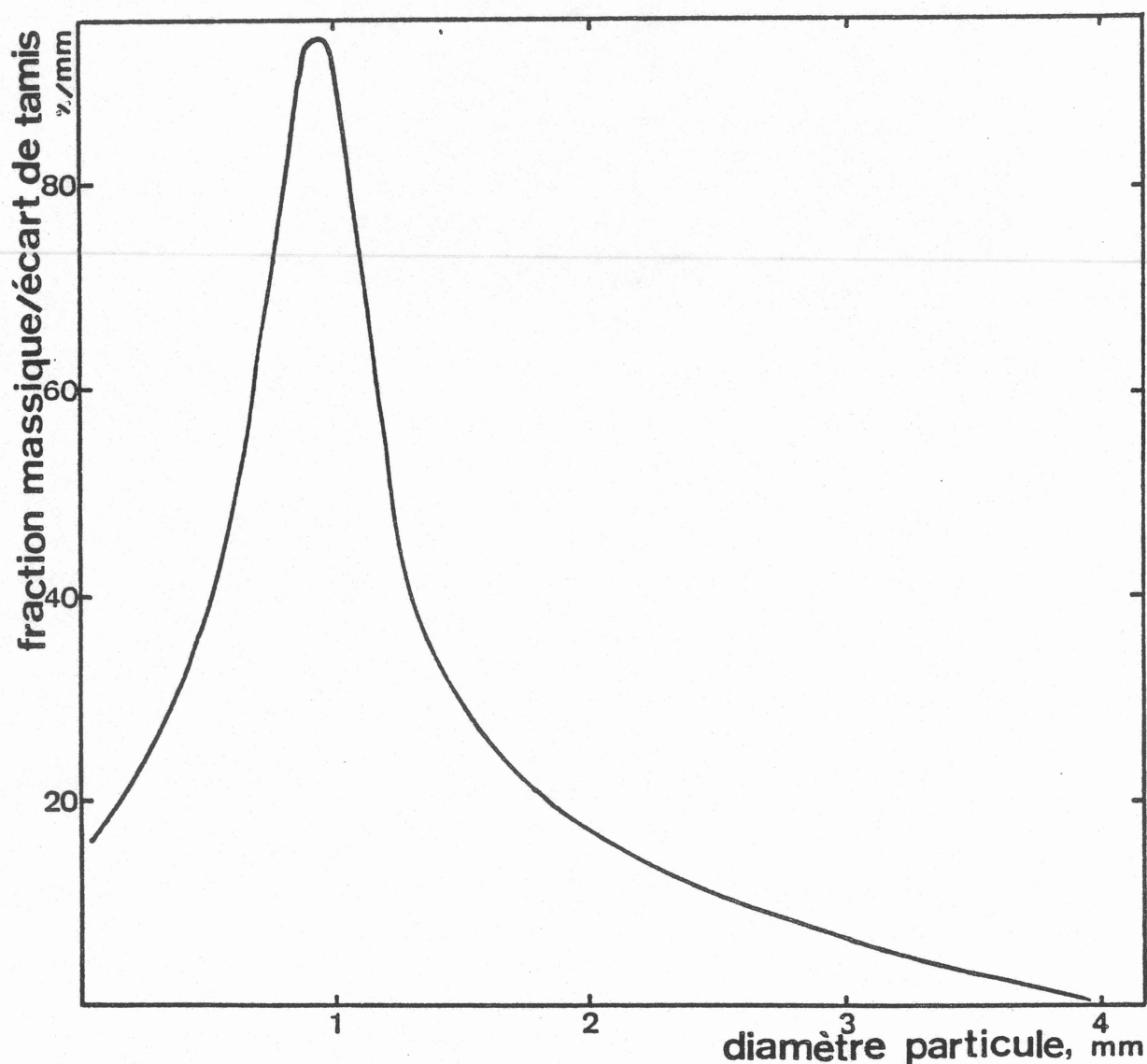


Figure 5.5. Répartition granulométrique des sphérules de carbure de tungstène fondu obtenu par le rouleau tournant.

La courbe montre qu'il n'existe qu'un mode principal. Cela indique que le processus de pulvérisation ne met pas en jeu une formation de gouttelettes satellites comme pour le procédé de l'atomisation par gaz ou par disque tournant (Figure 4.5.)

Pour rendre compte de l'efficacité de la dispersion nous calculons le diamètre de SAUTER. Ce diamètre représente le rapport moyen du volume à la surface des particules. Le diamètre de SAUTER \bar{x} vérifie : (MUGELE 1951)

$$\bar{x} \int_{d_{\min}}^{d_{\max}} x^2 (dn/dx) dx = \int_{d_{\min}}^{d_{\max}} x^3 (dn/dx) dx \quad (5.16)$$

Où \bar{x} est le diamètre moyen de SAUTER,
 d_{\min} et d_{\max} , les valeurs minimale et maximale de diamètre de particule

dn/dx , la fraction de particules de diamètre x .

Dans notre cas, où les diamètres sont rangés par classe nous écrivons :

$$\bar{x} = \frac{\sum_{d_{\min}}^{d_{\max}} (x^3 (Dn/Dx) Dx)}{\sum_{d_{\min}}^{d_{\max}} (x^2 (Dn/Dx) Dx)} \quad (5.17)$$

où Dn/Dx est la fraction de particules de chacune des classes, fraction qui est proportionnelle à l'ordonnée de la courbe (5.5.). Nous obtenons de la sorte :

$$\bar{x} = 860 \text{ microns}$$

8 - CORRELATION ENTRE LA TAILLE MOYENNE DES PARTICULES ET LES PARAMETRES OPERATOIRES

Connaissant le diamètre moyen des particules, nous avons cherché à le rapprocher des paramètres opératoires. Nous utilisons pour cela la corrélation proposée par CHAMPAGNE (1980) pour la pulvérisation par l'électrode tournante :

$$\bar{x} = 4,63 \cdot \omega^{-0,38} \cdot D^{-0,64} \cdot (\sigma/\rho)^{0,43} \cdot Q^{0,12} \quad (5.18)$$

où ω est la vitesse angulaire du rouleau.

D le diamètre du rouleau

σ la tension superficielle du métal liquide

ρ la masse volumique du métal liquide

Q le débit volumique de métal liquide

\bar{x} le diamètre moyen des particules.

En utilisant la valeur moyenne de 1,8 N/m pour la tension superficielle, nous obtenons avec les paramètres opératoires utilisés $\bar{x} = 122$ microns. Cette valeur est très inférieure au diamètre moyen observé. La différence s'explique très simplement. Dans la pulvérisation par rouleau tournant, la goutte de métal liquide n'acquiert qu'une faible fraction de la vitesse angulaire du rouleau. Considérant que le diamètre moyen est inversement proportionnel à la vitesse angulaire (exposant -0,98 dans l'expression 5.18.) nous pouvons dire que dans notre procédé les sphérules acquièrent environ 122/860 soit 14% de la vitesse angulaire du rouleau.

Autrement dit, pour produire une poudre de 40 microns de diamètre moyen il faudrait utiliser une vitesse de rotation de l'ordre de 17200 rd/s sur ce procédé.

Une autre relation empirique a été proposée par COX (1976) pour le procédé de pulvérisation par disque tournant :

$$\bar{x} = (1/3) \cdot Q_m^{0.2} \cdot R^{-0.3} \cdot \omega^{-0.6} \cdot \sigma^{0.1} \cdot \mu^{0.2} \cdot \rho^{-0.5} \quad (5.19.)$$

où Q_m désigne le débit massique, R le rayon de l'atomiseur et μ la viscosité du métal liquide.

Nous ne pouvons pas utiliser directement cette relation car la viscosité du mélange solide liquide est difficile à estimer. Inversement elle permet cependant d'obtenir une évaluation de la viscosité du mélange:

$$\mu = 243 \cdot \bar{x}^5 \cdot Q_m^{-1} \cdot R^{1.5} \cdot \omega^3 \cdot \sigma^{-0.5} \cdot \rho^{2.5}$$

$$\text{Soit en utilisant } \omega = 0.14 \cdot 750 = 105 \text{ rd/s}$$

$$\mu = 1670 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Cette valeur est très élevée ; elle correspond à un mélange solide liquide très pâteux. Elle est très éloignée de la viscosité d'un métal liquide ($10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

La relation (5.19) est comparable à la précédente (5.18). Elle donne cependant moins d'importance à la vitesse angulaire (exposant - 0,6 au lieu de - 0,98) qui reste le paramètre principal. Cette seconde relation concerne un procédé où le métal liquide est dispersé par un disque tournant. Dans ce procédé, la goutte de métal liquide à disperser tombe au centre du disque. Pendant le temps de contact avec le disque, le métal liquide est soumis à l'accélération centrifuge du disque qui tend à l'éloigner du centre. Le métal liquide est contraint de décrire un rayon du disque avant de se disperser. Le temps de transit du métal liquide sur le disque de pulvérisation est ainsi prolongé.

Au cours de ce trajet la vitesse acquise par le métal se rapproche de la vitesse tangentielle du disque. De la même manière dans le procédé de l'électrode tournante, décrite par CHAMPAGNE (1980), le métal liquide possède déjà la vitesse de rotation de l'électrode au moment de la dispersion.

Tandis que dans le procédé à rouleau tournant, la force centrifuge tend à éloigner le métal liquide du rouleau tournant dès qu'il entre en contact avec lui. Cela explique l'angle de contact très petit avec le rouleau et la faible part de vitesse transférée au métal fondu.

Nous avons cependant développé la méthode utilisant le rouleau tournant principalement pour deux raisons. Nous cherchons d'une part à produire des sphérules de gros diamètre (supérieur à 1,2 mm) car elles sont très utilisées dans les protections anti-usure. Une méthode utilisant un disque supposerait une enceinte énorme dans ce cas. D'autre part, le temps de contact très bref entre le métal liquide et le rouleau permet d'utiliser un rouleau non refroidi. Cette situation simplifie grandement la construction du rouleau de dispersion. En effet dans un procédé utilisant un disque tournant il est nécessaire de refroidir énergiquement le disque de dispersion, même pour des superalliages base nickel dont la température de fusion ne dépasse pas 1450°C.

9 - TRAJECTOIRE DES PARTICULES

Dès que la particule a quitté le rouleau tournant elle possède une vitesse initiale qui est une fraction de la vitesse tangentielle du rouleau. Elle est soumise aux forces de gravité et aux forces de frottement étant donné sa petite taille (HODKIN 1973). Les équations du mouvement de la particule s'écrivent :

$$\text{dans le plan horizontal} \quad m \cdot dv_h/dt = -(1/2) \rho_g \cdot C \cdot S \cdot v \cdot v_h \quad (5.20)$$

$$\text{dans le plan vertical} \quad m \cdot dv_v/dt = mg - (1/2) \rho_g \cdot C \cdot S \cdot v \cdot v_v \quad (5.21)$$

v désigne la vitesse linéaire de la particule, v_h et v_v les composantes horizontale et verticale de la vitesse, C le coefficient de traînée, m la masse de la particule, ρ_g la masse spécifique du gaz, S la section de la particule.

Nous négligeons la masse spécifique du gaz devant celle du métal liquide dans les forces de gravité.

Le coefficient de traînée est approché à l'aide de l'expression de WHITE (1974) valable pour un nombre de REYNOLDS inférieur à 10^5

$$C = (24 / Re) + 6 / (1 + Re^{0.5}) + 0,4 \quad (5.22)$$

où Re désigne le nombre de REYNOLDS de la sphérule de métal liquide. Nous considérons que la particule a une vitesse initiale qui vaut 14% de la vitesse tangentielle du rouleau soit

$$v_0 = 0,14(D/2) \omega = 5,3 \text{ m/s}$$

et dont la direction fait un angle de 30° avec l'horizontale. (Fig. 5.7.)

Le nombre de REYNOLDS de la particule vaut :

$$Re = 220 \cdot v_0 / \mu \quad (5.23)$$

soit 42,4 pour une particule de diamètre $r_0 = 1 \text{ mm}$. Nous avons calculé la trajectoire des particules en fonction de leur diamètre par la méthode des différences finies. Nous remplaçons les équations (5.20) et (5.21) par leur équivalent en différences finies.

$$Dv_h = -(3/2) \left(\rho_g / \rho_{wc} \right) (C/r_0) \cdot v \cdot v_h \cdot du \quad (5.24)$$

$$Dv_v = g - (3/2) \left(\rho_g / \rho_{wc} \right) \cdot (C/r_0) \cdot v \cdot v_v \cdot du \quad (5.25)$$

où Dv_h et Dv_v expriment les écarts de vitesse horizontale et verticale

ρ_g et ρ_{wc} les masses spécifiques du gaz et du mélange fondu. du , l'espace de temps.

A l'instant initial la vitesse a pour composantes :

$$v_0 \begin{cases} v_{h0} = v_0 \cos 30 = 4,59 \text{ m/s} \\ v_{v0} = v_0 \sin 30 = 2,65 \text{ m/s} \end{cases} \quad (5.26)$$

Pour chaque diamètre de particule nous calculons le nombre de REYNOLDS et le coefficient de traînée (expressions 5.22 et 5.23). A partir de ces valeurs, les écarts de vitesse Dv_h et Dv_v sont évaluées par les expressions (5.24) et (5.25) pour un pas de temps du . La nouvelle valeur des composantes de la vitesse est exprimée simplement

$$\begin{cases} v_h = v_{h0} + Dv_h \\ v_v = v_{v0} + Dv_v \end{cases} \quad (5.27)$$

Les composantes de la trajectoire sont déterminées par les relations

$$\begin{cases} x = x_0 + v_h \cdot du \\ y = y_0 + v_v \cdot du \end{cases} \quad (5.28)$$

A partir des valeurs de v_h et v_v nous calculons la vitesse v . Le calcul est alors repris pour chaque pas de temps. Nous obtenons de la sorte les trajectoires représentées sur la courbe de la figure (5.6).

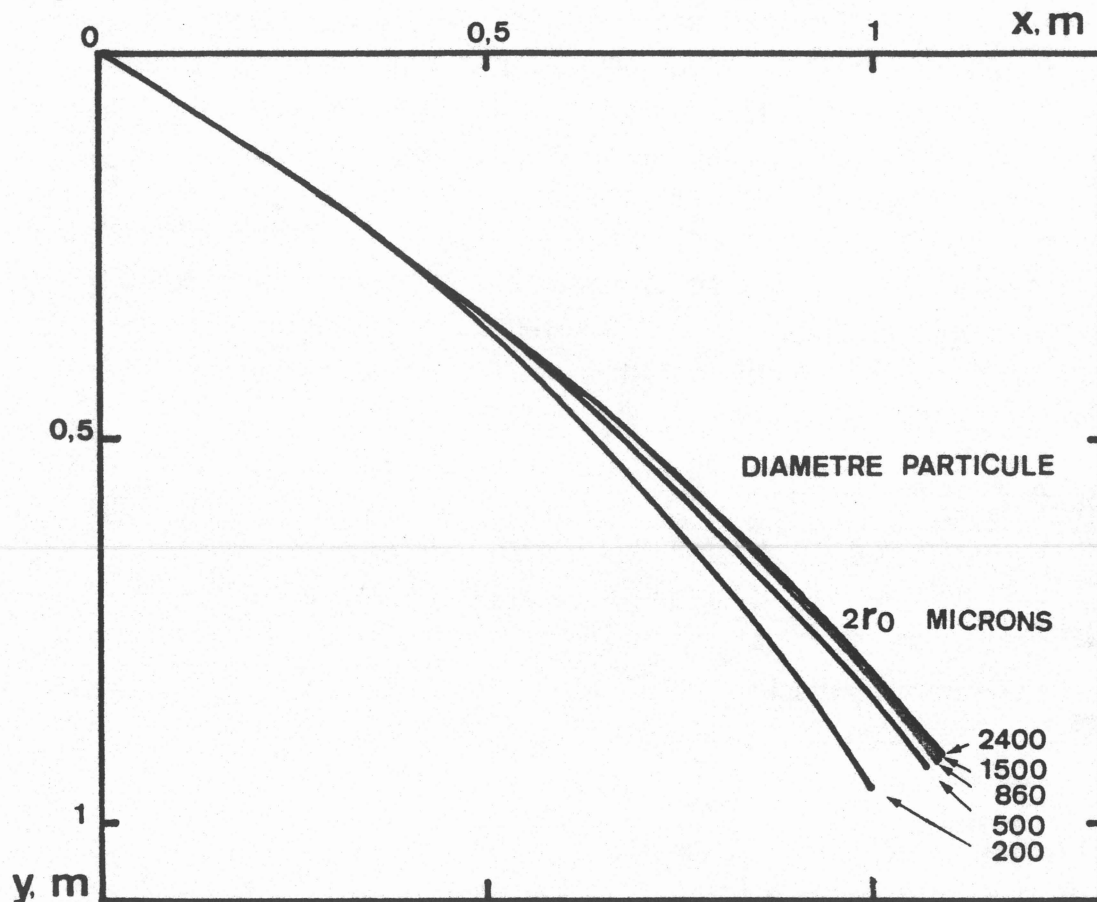


Figure 5.6. Trajectoire calculée des sphérules en fonction de leur diamètre.

L'effet des forces de frottement sur le gaz est le plus sensible sur les particules de petit diamètre. La différence de trajectoire n'est cependant pas très importante entre une particule de 2400 microns de diamètre et une particule de 200 microns de diamètre.

10 - EVALUATION DES CARACTERISTIQUES DU REFROIDISSEMENT DES SPHERULES

Le refroidissement des sphérules en phase liquide est gouverné par l'échange thermique qui se produit au cours de leur trajectoire dans le flux d'azote.

Nous faisons une évaluation simple de ce transfert en utilisant les vitesses calculées précédemment et en adoptant le modèle de solidification développé au chapitre 6. Nous faisons les hypothèses suivantes :

- La température initiale de la sphérule est répartie de la même manière que sur une goutte de métal liquide juste avant la pulvérisation.
- Le rayon r_0 de la sphérule est compris entre 100 et 1200 microns.
- Un seul grain se développe dans la sphérule conformément aux observations micrographiques (Chapitre 7).

- La sphérule a une composition congruente (39 atomes % de carbone, $DT_0=0$), ce qui correspond au refroidissement le plus long (Tableau 6.2.)

Nous obtenons de la sorte un coefficient d'échanges thermiques moyens h moyen et un temps de solidification t_s pour chaque rayon de sphérule (Tableau 5.4.)

r_0 (microns)	100	250	430	500	750	1000	1200
h moyen ($W/(m^2 \cdot K)$)	1780	1120	920	880	790	740	720
t_s (ms)	12	45	93	113	186	262	325
$x(t_s)$ (m)	0,05	0,20	0,45	0,52	0,85	1,19	1,45
$y(t_s)$ (m)	0,04	0,09	0,31	0,31	0,66	0,98	1,33
vitesse de refroidissement (phase solide) (K/s)	40340	7250	3360	2740	1580	1120	890

Tableau 5.4. Evaluation des caractéristiques du refroidissement des sphérules au cours de leur trajet dans le gaz.

Nous avons également estimé la vitesse moyenne du refroidissement des sphérules en phase solide au cours de leur trajectoire dans le flux gazeux. Pour cela, nous assimilons la particule à une sphère qui se refroidit avec un coefficient d'échanges thermiques constant et égal à celui calculé en phase liquide (Tableau 5.4.) Ces vitesses peuvent prendre des valeurs importantes. Cependant pour effectuer les calculs de périodicité nous prendrons la vitesse de refroidissement calculée lors de la première étape du refroidissement et tenant compte de la solidification. C'est en effet au cours de cette étape que se forment les ségrégations.

L'installation de pulvérisation doit permettre qu'aucune particule ne heurte une paroi avant d'être totalement solidifiée. Le temps de solidification des particules de faible diamètre est court. Les principales difficultés proviennent des particules de fort diamètre. C'est la trajectoire des particules les plus grosses qui détermine l'orientation du tube de refroidissement.

Le réseau de trajectoires de la Figure 5.6. montre que le flux de particules peut être canalisé dans un tube de dimension raisonnable. Le rouleau tournant est horizontal. Il est disposé de tel sorte que son axe est situé à la verticale de l'axe de coulée. De cette façon les gouttes de métal liquide tombent pratiquement sur l'extrémité supérieure du rouleau (Figure 5.7)

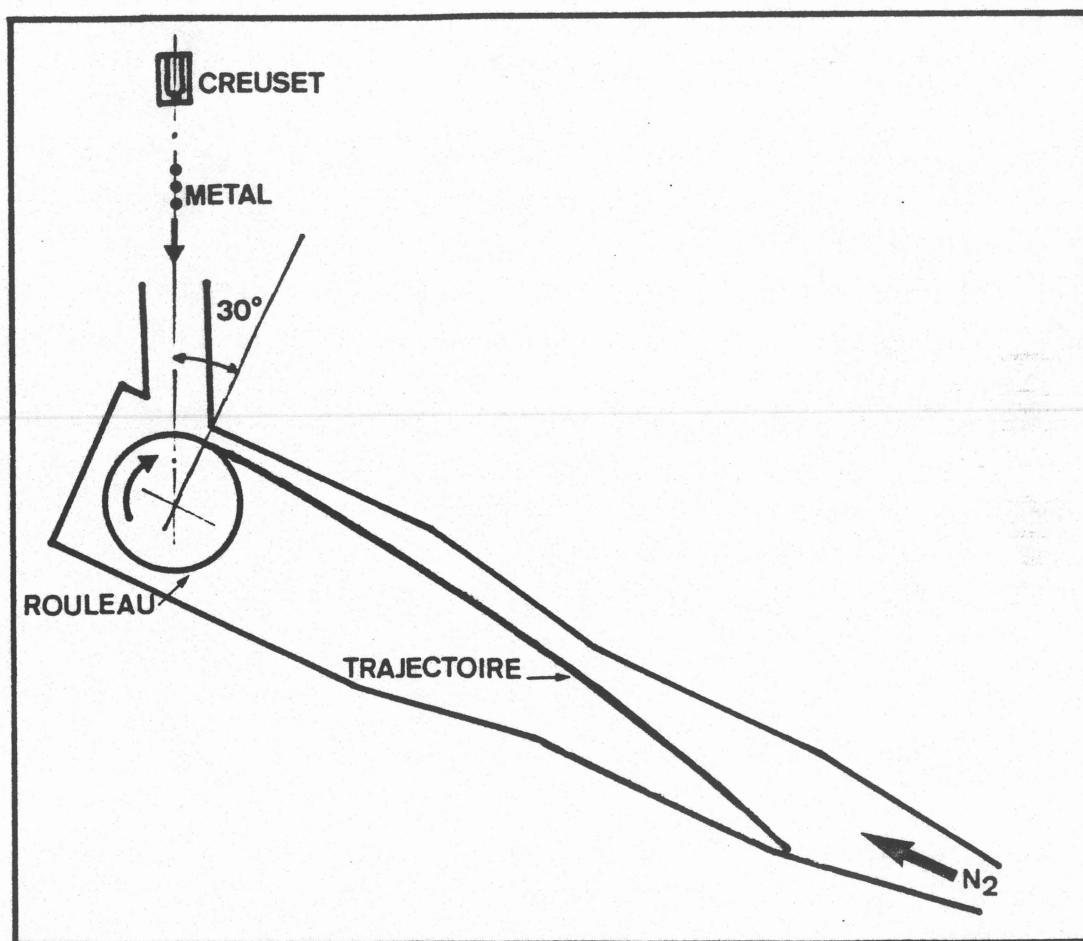


Figure 5.7. Trajectoire des sphérules liquides dans l'enceinte de refroidissement.

Les particules restent en contact avec le rouleau sur environ 30° . Pour canaliser au mieux le flux des particules, le tube de refroidissement est disposé de telle manière que son axe fait un angle de 120° avec l'axe de coulée. Nous avons représenté sur la Figure 5.7. les fractions de trajectoire correspondant au parcours en phase liquide. Elle se confondent pratiquement en une seule trajectoire.

Les calculs résumés au tableau (5.4.) montrent que pour un rayon inférieur à 650 microns la sphérule se solidifie avant d'entrer en contact avec la paroi de l'enceinte. Au delà de ce diamètre les particules ne sont pas entièrement solidifiées avant de heurter le tube de refroidissement. Expérimentalement nous constatons bien qu'au delà de 1300 microns de diamètre les particules sont légèrement aplaties.

11 - REMARQUES CONCLUSIVES

La pulvérisation par rouleau tournant se révèle être un procédé très avantageux pour produire des sphérules de l'ordre du millimètre. Il est d'une conception relativement simple. La consommation de gaz est limitée.

La division du jet de métal primaire en gouttes sphériques avant la pulvérisation n'est pas étrangère aux performances de la pulvérisation sur rouleau.

Cependant la part d'énergie cinétique acquise par les sphérules au cours de la pulvérisation reste minime. La pulvérisation de particules plus petites doit être réalisée par d'autres procédés.

CHAPITRE - 6 -

MODELISATION DE LA SOLIDIFICATION DES GOUTTES

1 - SCHEMATISATION DU PROCESSUS

Le processus de dispersion par rouleau se décompose en quatre étapes :

- 1 - Coulée du métal liquide sous forme de jet ;
- 2 - Division du jet en gouttes quasi-sphériques ;
- 3 - Pulvérisation des gouttes au contact du cylindre ;
- 4 - Solidification des sphérules ;

Nous nous intéressons au refroidissement et au début de la solidification lors de la seconde étape

2 - REFROIDISSEMENT DE LA GOUTTE LIQUIDE

2 - 1 - CALCUL DU COEFFICIENT D'ECHANGES THERMIQUES ENTRE LA GOUTTE ET L'ENVIRONNEMENT

Après division du jet, chaque goutte est supposée sphérique. Son rayon moyen a été déterminé par photographie rapide et par pesée comme étant voisin de 5 mm. Elle tombe sous l'effet de la gravité dans un faible flux d'azote ascendant que nous supposons de vitesse nulle.

Son refroidissement se fait par rayonnement et par convection forcée. Nous sommes amenés à calculer un coefficient d'échange équivalent forme de deux contributions l'une radiative et l'autre convective. Les calculs sont conduits en supposant que le métal coule avec une surchauffe de 100°C (chapitre 5).

Le coefficient d'échange par convection h_{conv} est calculé à partir du nombre de NUSSELT

$$h_{conv} = Nu \cdot k_{aa} / (2 \cdot r_o) \quad (6.1)$$

avec k_{aa} conductivité thermique de l'azote
 r_o rayon de la goutte.

Le nombre de NUSSELT concernant l'échange de la chaleur d'une sphère dans un flux gazeux, établi par de nombreuses corrélations empiriques peut s'écrire (HODKIN, 1973) :

$$Nu = 2 + 0,6 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3} \quad (6.2)$$

Pr étant le nombre de PRANDTL de l'azote et Re le nombre de REYNOLDS de la goutte

$$Re = 2 \cdot r_o \cdot v / \nu \quad (6.3)$$

v vitesse de la goutte

ν viscosité cinématique de l'azote.

Le coefficient d'échange équivalent par rayonnement s'écrit par définition :

$$h_{\text{ray}} = \sigma \cdot \varepsilon \cdot (T^4 - T_G^4) / (T - T_G) \quad (6.4.)$$

avec σ constante de STEFAN BOLTZMANN

ε émissivité du métal

T température du métal

TG température du gaz environnant

2 - 2 - CALCUL ANALYTIQUE DU REFROIDISSEMENT DE LA GOUTTE

Nous sommes ramenés au problème du refroidissement d'une sphère de rayon r_0 par échange dans un environnement à température constante TG. (CARSLAW, 1959)

Dans un repère lié à la goutte la conservation de la température s'écrit :

$$\partial T / \partial t = \alpha ((\partial^2 T / \partial r^2) + (2/r)(\partial T / \partial r)) \quad (6.5.)$$

les conditions aux limites s'écrivent :

$$\partial T / \partial r + (h/k_a) \cdot T = 0 \quad \text{pour } r = r_0 \quad (6.6.)$$

A l'instant initial la température du métal est supposée constante

$$T = T_0 \quad \text{pour } t = 0 \quad (6.7.)$$

avec α diffusivité du métal

k_a conductivité du métal

h coefficient d'échanges thermiques avec l'environnement

$$h = h_{\text{ray}} + h_{\text{conv}}$$

La solution de l'équation (6.5.) s'écrit dans ce cas :

$$\frac{T - T_G}{T_0 - T_G} = \frac{2h}{k_a \cdot r} \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\alpha a_n^2 t) \frac{r_0^2 a_n^2 + ((r_0 \cdot h/k_a) - 1)^2}{a_n^2 (r_0^2 a_n^2 + (r_0 h/k_a)((r_0 h/k_a) - 1))} \sin(r_0 a_n) \sin(r \cdot a_n) \quad (6.8.)$$

an étant les racines de l'équation :

$$r_0 \cdot a_n \cot(r_0 \cdot a_n) + (r_0 \cdot h/k_a) - 1 = 0 \quad (6.9.)$$

Elles font l'objet d'une table dans la référence citée (CARSLAW, 1959)

2 - 3 - CALCUL EN DIFFERENCES FINIES DU REFROIDISSEMENT DE LA GOUTTE

Nous cherchons à déterminer le profil de la température à l'intérieur de la goutte de métal sphérique de rayon r_0 . Pour cela nous la découpons en n coquilles fictives concentriques d'épaisseur r_0/n . Chaque coquille a un rayon $r_i = i \cdot r_0/n$, une surface extérieure $A_i = 4\pi r_i^2$, un volume $V_i = (4/3)\pi (r_i^3 - r_{i-1}^3)$ et une température T_i (figure 6.1.)

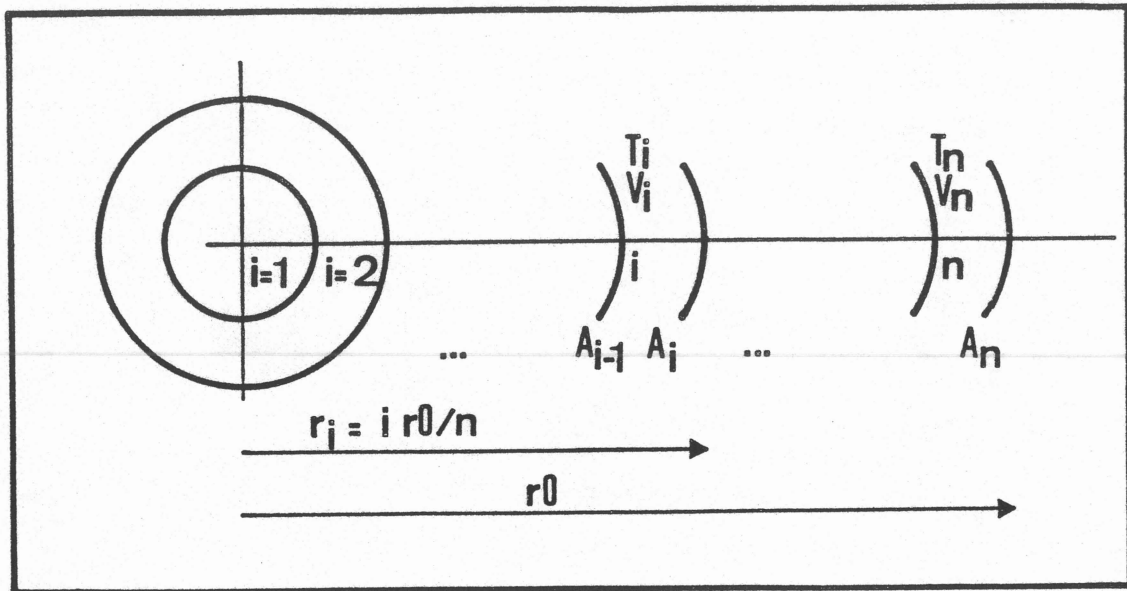


Figure 6.1. Découpage de la goutte en coquilles.

Nous supposons qu'à l'intérieur de la goutte sphérique les échanges de chaleur ne se font que par conduction. La conductivité, la masse volumique et la chaleur spécifique restent constantes, c'est à dire que la diffusivité garde une valeur constante α .

Considérons une coquille i intérieure, le bilan de chaleur peut s'écrire, T_i désignant la température de la coquille i à l'instant considéré et T_i' celle à l'instant précédent, du , le pas de temps.

$$\frac{T_i - T_i'}{du} = - \frac{\alpha \cdot A_{i-1}}{V_i} \cdot \frac{(T_i - T_{i-1})}{(r_i - r_{i-1})} + \frac{\alpha \cdot A_i}{V_i} \cdot \frac{(T_{i+1} - T_i)}{(r_{i+1} - r_i)} \quad (6.10)$$

pour $1 < i < n$

Pour la coquille centrale ($i=1$), à cause de la symétrie le bilan se réduit à :

$$(T_1 - T_1') / du = (\alpha \cdot A_1 / V_1) \cdot (T_2 - T_1) / (r_2 - r_1) \quad (6.11)$$

pour la coquille extérieure

$$\frac{T_n - T_n'}{du} = - \alpha \cdot \frac{A_{n-1}}{V_n} \cdot \frac{(T_n - T_{n-1})}{(r_n - r_{n-1})} - \frac{h \cdot \alpha \cdot A_n}{k_a \cdot V_n} \cdot (T_n - T_G) \quad (6.12)$$

Nous obtenons ainsi le système de n équations à n inconnues, habituel dans les problèmes de diffusion de chaleur traités en différences finies par la méthode implicite :

$$\begin{cases} T_1' = m(1,1) T_1 + m(1,2) T_2 \end{cases} \quad (6.13.)$$

$$\begin{cases} T_i' = m(i, i-1) T_{i-1} + m(i,i) \cdot T_i + m(i, i+1) T_{i+1} \quad 1 < i < n \end{cases} \quad (6.14.)$$

$$\begin{cases} T_n' + h \cdot \alpha \cdot du \cdot A_n \cdot T_G / (V_n \cdot h \alpha) = m(n, n-1) T_{n-1} + m(n,n) T_n \end{cases} \quad (6.15.)$$

$$m(1,2) = -\alpha \cdot du \cdot n \cdot A_1 / (V_1 \cdot r_0) \quad (6.16.)$$

$$m(1,1) = 1 - m(1,2) \quad (6.17.)$$

$$m(i, i-1) = -\alpha \cdot du \cdot n \cdot A_{i-1} / (V_i \cdot r_0) \quad 1 < i < n \quad (6.18.)$$

$$m(i, i+1) = -\alpha \cdot du \cdot n \cdot A_i / (V_i \cdot r_0) \quad 1 < i < n \quad (6.19.)$$

$$m(i, i) = 1 - m(i, i-1) - m(i, i+1) \quad 1 < i < n \quad (6.20.)$$

$$m(n, n-1) = -\alpha \cdot du \cdot n \cdot A_{n-1} / (V_n \cdot r_0) \quad (6.21.)$$

$$m(n, n) = 1 - m(n, n-1) + h \cdot du \cdot \alpha \cdot A_n / (h \alpha \cdot V_n) \quad (6.22.)$$

Le système est résolu par une méthode de triangulation classique.

2 - 4 - RESULTATS DES CALCULS DE TRANSFERT THERMIQUE

Nous avons comparé les résultats des deux méthodes de calcul. Nous avons utilisé une estimation sur les propriétés physiques du mélange carbone tungstène liquide contenant 39 atomes % de carbone (annexe 1). La hauteur de coulée optimale est 0,40 m (voir Chapitre 5), ce qui correspond à une durée de coulée de 0,286 s si nous négligeons les forces de frottement du gaz sur la goutte de métal. Pour calculer le coefficient d'échanges convectifs nous avons besoin d'une vitesse moyenne de chute, nous prenons la moyenne arithmétique entre la vitesse initiale : 0 et la vitesse en fin de chute : 2,8 m/s, soit : 1,4 m/s. En revanche, dans le calcul en différences finies, la vitesse est calculée à chaque étape.

La figure (6.2.) représente la distribution des températures à la fin de la chute

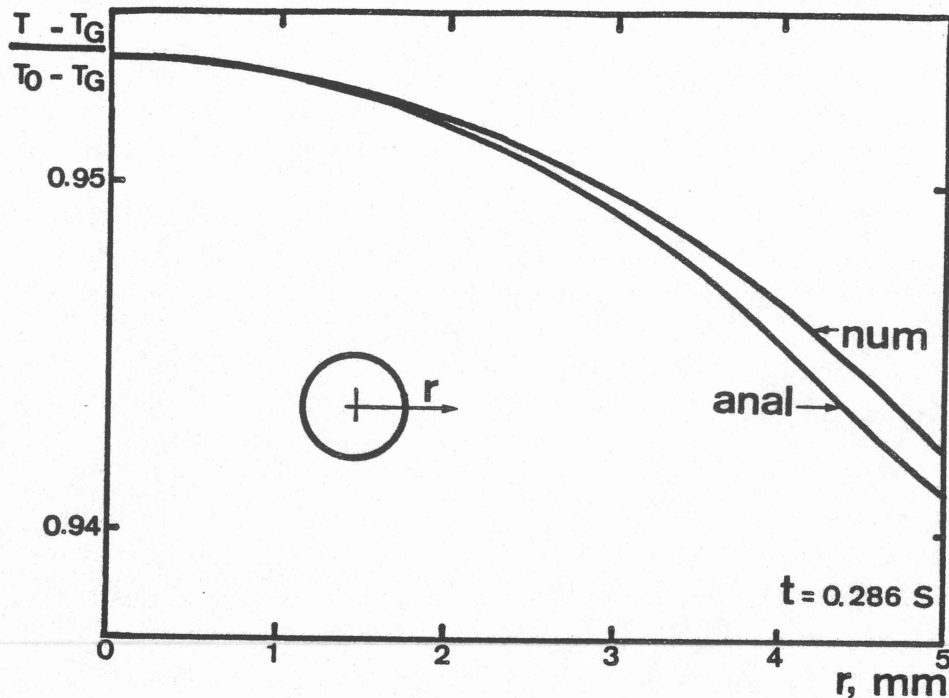


Figure 6.2. Distribution des températures dans la goutte liquide avant dispersion en l'absence de solidification. ($T_0 = T_f + 100 \text{ K}$; $T_G = 300 \text{ K}$).

Les deux méthodes de calcul donnent une répartition de température identique à 0,5 % près. Ceci permet de valider l'algorithme utilisé pour faire le calcul en différences finies.

3 - NUCLEATION

Le calcul précédent porte sur l'étape de refroidissement pur. Il ne prend pas en compte les processus de solidification. La chaleur évacuée correspond à la chaleur sensible du liquide caractérisée par sa chaleur spécifique. La variation d'enthalpie entre 2 états 1 et 2 du métal s'écrit dans notre calcul :

$$\Delta H = \int_1^2 C_p \cdot dT \simeq C_p \cdot \Delta T \quad (6.23.)$$

Lorsque la solidification intervient il faut introduire la contribution de la chaleur latente :

$$\Delta H = L_f \quad (6.24.)$$

D'un point de vue thermodynamique, l'équilibre entre la forme liquide et la forme solide d'un corps pur a lieu uniquement à la température T_f température de fusion du corps pur. Or dans les cas réels, la solidification se produit généralement à une température T inférieure à la température T_f . L'écart $\Delta T = T_f - T$ par rapport à l'équilibre est habituellement nommé surfusion ; encore que "sous-refroidissement" traduction du terme anglais "undercooling" soit plus précis.

La théorie classique distingue deux cas. La nucléation homogène traite la formation de cristallites solides dans un liquide initialement non limité et sans défaut. La nucléation hétérogène traite la formation des cristallites contre une paroi solide pré-existante, qui sert de catalyseur de nucléation.

Les mesures expérimentales de TURNBULL (1950a) montrent que la solidification homogène se produit avec un sous-refroidissement voisin de $0,2 T_f$. Par exemple, $0,250 T_f$ pour le gallium ; $0,206 T_f$ pour le manganèse et $0,181 T_f$ pour le platine. Le calcul du refroidissement de la goutte avant dispersion montre que le sous-refroidissement ne pourrait guère atteindre plus de 60K soit $0,02 T_f$ sans nucléation. Cette valeur est obtenue en utilisant le temps de chute expérimental. Par ailleurs les observations laissent prévoir que la goutte arrive partiellement solidifiée sur le rouleau. Par conséquent, la nucléation dans la goutte est très certainement une nucléation hétérogène.

Du point de vue théorique, le raisonnement reste dans le cadre de la théorie capillaire de VOLMER (1926) et de BECKER (1935) telle qu'elle a été adaptée pour la nucléation hétérogène par TURNBULL (1950b).

3 - 1 - ASPECTS THERMODYNAMIQUES

Le sous-refroidissement est dû pour une part aux phénomènes de courbure à l'interface solide-liquide. Le germe est caractérisé par son rayon de courbure R et par l'angle de mouillage qu'il forme avec le liquide θ . Nous considérons donc la transformation suivante : dans l'état initial la paroi est en contact avec le liquide seul. Dans l'état final, le germe est une calotte sphérique de rayon R , formée contre une paroi (celle du catalyseur) (figure 6.3.)

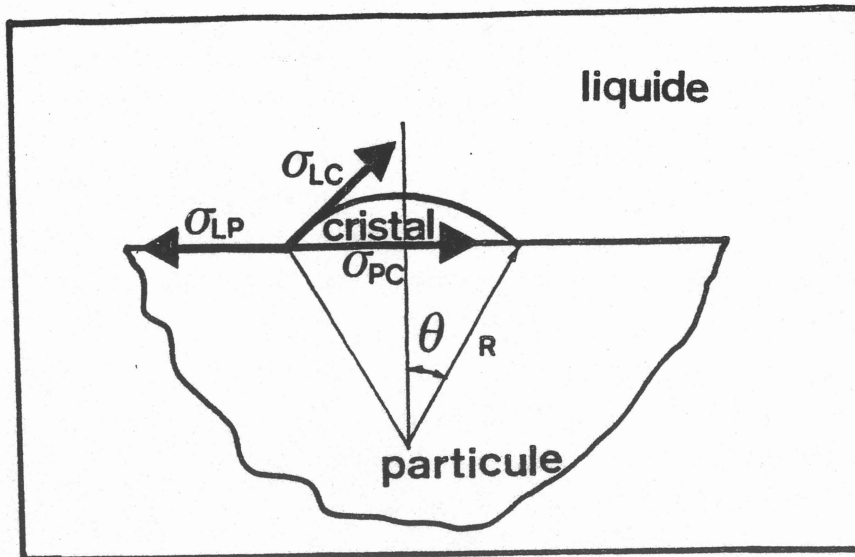


Figure 6.3. Nucléation d'un germe sur une particule solide à l'intérieur du bain.

La variation d'enthalpie libre de cette transformation s'écrit :

$$\Delta G_{\text{tot}} = -\Delta G_v \cdot V_c + S_{LC} \cdot \sigma_{LC} + S_{PC} \cdot \sigma_{PC} - S_{PL} \cdot \sigma_{PL} \quad (6.25.)$$

avec

ΔG_v l'enthalpie libre de fusion volumique

V_c le volume de la calotte formant le cristal

S désigne une surface de contact

L désigne le liquide

C le cristal en formation

P la particule site de nucléation.

σ désigne une tension interfaciale.

Le volume de la calotte s'écrit :

$$V_c = 4 \pi \cdot R^3 \cdot f_1(\theta) / 3 \quad (6.26.)$$

avec

$$f_1(\theta) = (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) / 4 \quad (6.27.)$$

La surface de la calotte s'écrit :

$$S_{LC} = 4 \pi \cdot R^2 \cdot f_2(\theta) \quad (6.28.)$$

avec

$$f_2(\theta) = (1 - \cos \theta) / 2 \quad (6.29.)$$

La surface de contact entre la paroi et le cristal vaut :

$$S_{PC} = \pi R^2 \cdot \sin^2 \theta \quad (6.30.)$$

Les auteurs admettent qu'il y a équilibre au noeud triple germe-paroi-liquide :

$$\sigma_{LP} = \sigma_{CP} + \sigma_{LC} \cos \theta$$

Sachant que l'enthalpie de fusion volumique s'écrit simplement :

$$\Delta G_v = DT.SIV, \text{ où } SIV \text{ est l'entropie de fusion volumique et } DT, \text{ le}$$

sous-refroidissement, il vient :

$$\Delta G_{het} = 4\pi \cdot R^2 \cdot \sigma_{LC} \cdot f_1(\theta) - DT.SIV.R^3/3 \quad (6.31)$$

soit

$$\Delta G_{het} = f_1(\theta) \cdot \Delta G_{hom}$$

Comme en germination homogène il existe une valeur critique du rayon

de courbure du germe R_c au dessous de laquelle il ne peut pas se développer. Sa valeur est la même qu'en germination homogène mais le volume

correspondant est plus petit puisqu'il est affecté du coefficient $f_1(\theta)$:

$$R_c = 2 \sigma_{LC} / (SIV \cdot DT) = 2 \sigma_{LM} / DT \quad (6.32)$$

SIV est l'entropie de fusion volumique

DT est le sous-refroidissement.

GAM est le paramètre de GIBBS-THOMSON (rapport de l'énergie superficielle liquide-cristal à l'entropie de fusion volumique).

Ainsi la variation d'enthalpie libre accompagnant la formation du

germe critique s'écrit :

$$\Delta G_{het} = (16\pi/3) \cdot (\sigma_{LC})^3 / (SIV \cdot DT)^2 \cdot f_1(\theta) \quad (6.33)$$

3 - 2 - ASPECTS CINÉTIQUES

Nous nous inspirons de la présentation faite par J.P. HIRTH (1970).

Pour chaque valeur positive de la surfusion DT, il existe une population

d'aggrégats ayant la structure du cristal, mais dont le rayon est inférieur

ou égal à la taille critique.

Considérons ceux qui ont juste la taille critique. Leur nombre par

unité de volume est donné par l'équilibre avec les atomes libres :

$$N_c = N_0 \cdot \exp(-\Delta G_{het} / (k_B T)) \quad (6.34)$$

No est le nombre de sites disponibles pour la nucléation, c'est à dire

le nombre d'atomes présents dans le liquide par unité de volume :

$$N_0 \approx 1 / V_A \quad (6.35)$$

où V_A est le volume atomique

k_B est la constante de BOLTZMANN.

Pour qu'un agrégat critique croisse il suffit qu'un atome supplémentaire s'attache à lui. La probabilité de cet événement s'écrit :

$$J = N_c \cdot n_s \cdot P_{\text{saut}} \quad (6.36.)$$

où n_s est le nombre de sites disponibles et P_{saut} la fréquence de saut d'un atome du liquide vers le germe. Le nombre de sites disponibles peut être estimé en assimilant la surface du germe à un pavage régulier d'atomes dont l'espacement serait la distance interatomique b .

$$n_s = SLC / b^2 \quad (6.37.)$$

Nous obtenons une idée de la distance interatomique par l'intermédiaire du volume atomique :

$$b \simeq VA^{1/3} \quad (6.38.)$$

La fréquence de saut P_{saut} est donnée par le coefficient de diffusion du liquide D_l .

$$P_{\text{saut}} = D_l / b^2 \quad (6.39.)$$

Nous estimons D_l en considérant les sauts des atomes de tungstène plutôt que ceux du mélange (voir annexe 1).

Nous obtenons en regroupant une expression de la forme :

$$J = (B / DT^2) \cdot \exp(-A / T \cdot DT^2) \quad (6.40.)$$

avec

$$B = (16 \pi) \cdot f_2(\theta) \cdot \sigma LC^2 \cdot D_l / (S_l V^2 \cdot VA^{7/3}) \quad (6.41.)$$

et

$$A = (16 \pi / 3) f_1(\theta) \cdot \sigma LC^3 / (k_B \cdot S_l V^2) \quad (6.42.)$$

La surfusion intervient surtout par le terme exponentiel, dans lequel ΔG^* lui est proportionnel, et dans une moindre mesure par le terme préexponentiel puisque le rayon du germe critique lui est inversement proportionnel.

De même l'angle du mouillage θ intervient par les deux termes. Evidemment, il n'est pas directement accessible à la mesure. Il constitue un paramètre ajustable. C'est même celui dont l'influence est la plus lourde dans le modèle.

4 - CROISSANCE

Nous considérons des cristallites de rayon R en croissance dans le liquide. Les examens micrographiques (chapitre 7) montrent que cette croissance est du type équiaxe. Le moteur de cette croissance est le sous-refroidissement DT .

4 - 1 - RELATION ENTRE DT , R ET U

Le sous-refroidissement global est la somme de plusieurs contributions relatives respectivement à la cinétique de fixation des atomes au cristal, la capillarité, la diffusion de chaleur et de masse.

$$DT = DT_k + DTR + DTT + DTC \quad (6.43.)$$

DT_k est négligeable puisque nous n'observons pas de croissance facettée. (sauf pour la phase hexagonale WC).

Le sous-refroidissement de courbure s'exprime à l'aide de l'équation de GIBBS-THOMSON (autre forme de l'expression 5.32.)

$$DTR = 2 \gamma M / R \quad (6.44.)$$

Le sous-refroidissement chimique s'écrit (figure 5.4) :

$$DTC = m \cdot (C_0 - C_L^*) = m \cdot C_0 (1 - C_L^* / C_0) \quad (6.45.)$$

où m est la pente du liquidus

C_0 la concentration de l'alliage (en carbone).

C_L^* la concentration du liquide à l'interface solide-liquide.

C_L^* est donnée par le champ de diffusion en avant d'une dendrite en croissance, c'est à dire par la solution d'IVANTSQV (1947) :

$$(1 - C_0 / C_L^*) / (1 - k) = I(P) \text{ (annexe 2)}$$

$$C_L^* / C_0 = (1 - (1 - k) \cdot I(P))^{-1} \quad (6.46.)$$

$$DTC = m \cdot C_0 \cdot (1 - (1 - k) \cdot I(P))^{-1} \quad (6.47.)$$

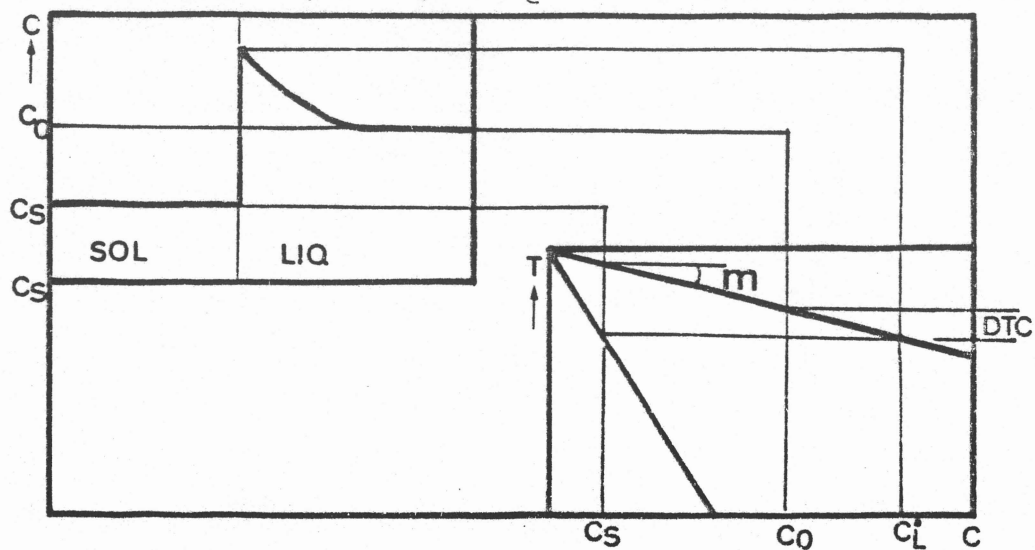


Figure 5.4. Sous-refroidissement chimique

k est le coefficient de partage, $k = C_S/C_L$

P est le nombre de PECLET chimique

$$P = RV/2D \quad (6.48.)$$

V est la vitesse de croissance du germe

D est le coefficient de diffusion du soluté dans le liquide

Le sous-refroidissement thermique est donné de la même manière par :

$$DTT = (L_f/C_p) I(P_t) \quad (6.49.)$$

où L_f est la chaleur latente de fusion du mélange

C_p est la chaleur massique du mélange

et P_t le nombre de PECLET thermique

$$P_t = R.V / 2 \alpha \quad (6.50.)$$

Ainsi :

$$P = P_t \cdot \alpha / D \quad (6.51.)$$

Nous obtenons pour un sous-refroidissement donné une relation entre le nombre de PECLET thermique et le rayon de la pointe de dendrite.

$$DT = m \cdot C_0 \cdot (1 - (1 - (1 - k)I(P))^{-1}) + (L_f/C_p)I(P_t) + 2 \gamma \Delta H / R \quad (6.52.)$$

4 - 2 - CRITERE DE STABILITE

Une deuxième relation entre le rayon R et la vitesse de croissance V est nécessaire pour déterminer la configuration de croissance. De nombreux auteurs ont adopté le critère simple de vitesse maximale pour choisir un couple (V, R) parmi l'infinité de solutions possibles (ZENER, 1946). Dès 1976 GLICKSMAN a remis en cause ce critère qui ne repose sur aucun fondement physique. Il montre expérimentalement qu'aucune théorie n'est alors capable de déterminer le rayon de la pointe de la dendrite en fonction de la surfusion. Cette remise en question ouvre la voie à la définition d'un nouveau critère, celui de la stabilité marginale (LANGER et MÜLLER-KRUMBHAR 1977a). Ces auteurs considèrent le paraboloïde d'IVANTSOV. Ils supposent que son enveloppe est le résultat du développement des instabilités de la surface. Le déplacement de la surface perturbée par rapport au paraboloïde est mesuré par une fonction F qui varie en fonction du temps t et d'une coordonnée réduite :

$$\xi = (r - \bar{z}) / R \quad (6.53.)$$

r et z sont les coordonnées radiale et axiale de la surface

R est le rayon de la pointe du paraboloïde (figure 6.5.).

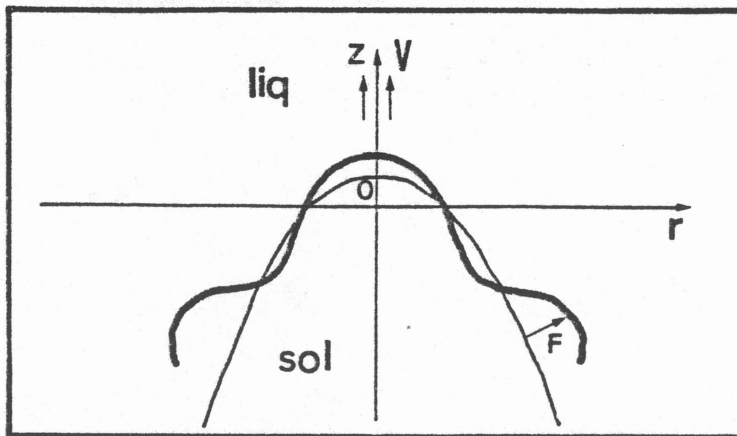


Figure 6.5. Analyse de stabilité

En résolvant l'équation de mouvement d'une telle surface pour des nombres de PECLET faibles et dans l'approximation quasi-stationnaire, il apparaît que la fonction $f(t, \xi)$ ne dépend que de la variable σ avec :

$$\sigma = (\lambda_s / 2\pi R)^2 \quad (6.54)$$

λ_s est la plus petite longueur d'onde de l'instabilité supportée par une interface plane se déplaçant à la vitesse V .

Les résultats du calcul montrent que chaque perturbation à la pointe du paraboloïde génère un train de déformations qui croissent en même temps que la dendrite progresse. Pour des valeurs de $\sigma \leq \sigma^*$ la forme de la dendrite est instable. Sa géométrie se modifie et le système revient à

$\sigma > \sigma^*$. Pour des valeurs de $\sigma > \sigma^*$ les perturbations changent le rayon de courbure, la dendrite devient plus épaisse et voit sa vitesse diminuer. Cela indique que le point de développement est celui où la dendrite est marginalement stable c'est à dire pour $\sigma = \sigma^*$. Le calcul donne une valeur σ^* très proche de :

$$\sigma^* = (1/2\pi)^2 \quad (6.55)$$

C'est à dire que la dendrite adopte le rayon égal à la longueur d'onde minimale de la perturbation d'un front plan :

$$R = \lambda_s \quad (6.56)$$

λ_s s'exprime en fonction des caractéristiques physico-chimiques de l'alliage suivant la même expression que la longueur d'onde limite de l'interface plane, établie par MULLINS et SEKERKA (1964). L'utilisation de ce critère donne un accord remarquable avec les résultats expérimentaux sur un cristal organique transparent solidifiant à très basse température, le succinonitrile ($\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$) (GLICKSMAN, 1976).

Pour simplifier l'écriture introduisons deux paramètres

$$A = (1 - (1 - k) \cdot I(P))^{-1} \quad (6.64.)$$

et

$$F(A) = \Xi_t - 2m \cdot C_0 (1 - k) \Xi_c \cdot \alpha \cdot C_p \cdot A / (L_f \cdot D) \quad (6.65.)$$

En éliminant la variable R entre les relations (6.52) et (6.63) nous obtenons une expression du sous-refroidissement global fonction du nombre de PECLET thermique seulement :

$$DT = m \cdot C_0 \cdot (1 - A) + (L_f / C_p) \cdot I(P_t) + (L_f / C_p) \cdot P_t \cdot F(A) / 2\pi^2 \quad (6.66.)$$

Nous utilisons cette relation pour déterminer le nombre de PECLET thermique du système pour chaque sous-refroidissement global.

Le rayon de la pointe de la dendrite s'écrit à partir de l'expression (6.63) :

$$R = 4\pi^2 \cdot GAM / (P_t (L_f / C_p) \cdot F(A)) \quad (6.68.)$$

La vitesse de progression du front solide liquide à la pointe de la dendrite vaut :

$$V = 2 \alpha \cdot P_t / R = \alpha \cdot P_t^2 \cdot (L_f / C_p) \cdot F(A) / (2\pi^2 \cdot GAM) \quad (6.69.)$$

4 - 3 - RESULTATS

Grâce à une approximation de la fonction d'IVANTSOV (Annexe 2) et en utilisant la relation (6.51) entre le nombre de PECLET chimique et le nombre de PECLET thermique, nous établissons pour notre système une courbe continue entre le sous-refroidissement total et le nombre de PECLET thermique (Figure 6.6.)

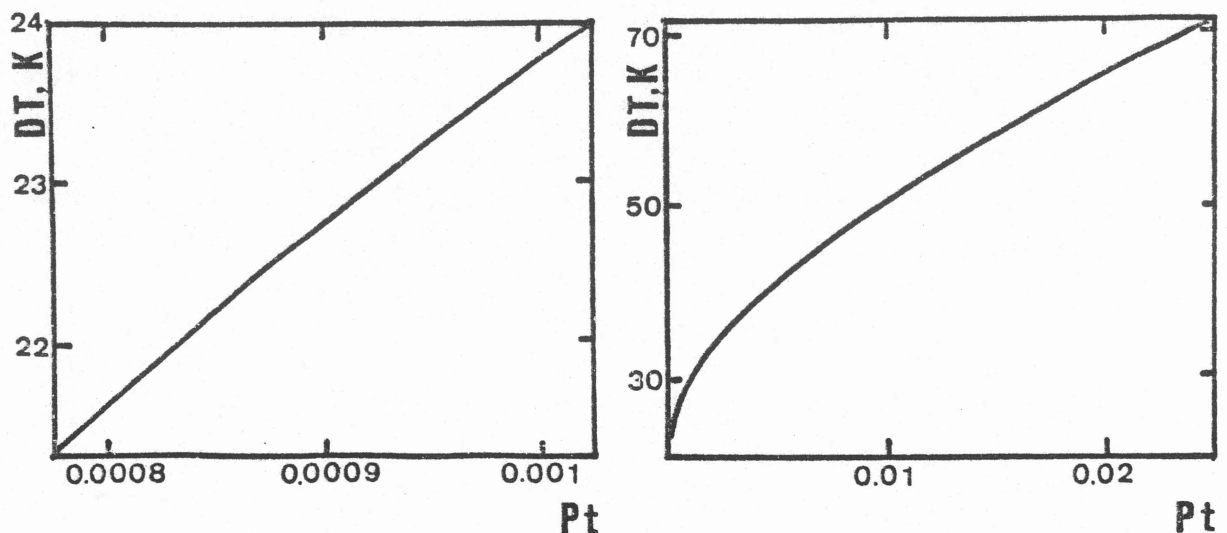


Figure 6.6. Variation du sous-refroidissement global DT en fonction du nombre de PECLET thermique Pt.

Cependant, le résultat précédent a été établi sans prendre en compte l'énergie interfaciale ; dans une étude complémentaire LANGER et MÜLLER-KRUMBHAR (1977b) prévoient que les forces capillaires stabilisent la pointe de la dendrite au delà de σ^* . Il existe donc une famille continue de cristaux croissant en paraboloïde fin qui constituent tous des branches primaires potentielles pour la dendrite en croissance. Par ailleurs le calcul a été mené en supposant des déformations de symétrie cylindrique et en négligeant la diffusion de chaleur dans le solide. Il faut ajouter que l'on ne sait pas rendre compte du développement des branches secondaires, pas plus que de l'anisotropie de l'énergie interfaciale.

Le calcul précédent n'est valable que pour des faibles nombres de PECLET. Toutes ces objections amènent à s'interroger sur la validité du critère de stabilité marginale (LANGER, 1980).

Malgré tout une classe de modèles s'appuient sur le critère de stabilité marginale pour décrire la croissance d'une pointe de dendrite. Nous adoptons ici la formulation de LIPTON (1987) de la croissance dendritique équiaxe. En conservant l'approximation d'une diffusivité thermique identique dans le solide et le liquide et en supposant un gradient de concentration nul dans le solide, la longueur d'onde λ_s s'écrit : (TRIVEDI, 1986)

$$\lambda_s = 2\pi(GAM / (m \cdot \Xi_c \cdot G_c - \Xi_t \cdot G))^{1/2} \quad (6.57)$$

G_c représente le gradient chimique à l'interface

G est le gradient thermique moyen à l'interface

m est la pente du liquidus

GAM est le paramètre de GIBBS THOMSON intervenant dans l'équation (6.32).

avec :

$$\Xi_c = 1 - 2k / \{ (1 + (2\pi \cdot D / \alpha \cdot P_t))^2 \}^{1/2} - 1 + 2k \} \quad (6.58)$$

et

$$\Xi_t = 1 - 1 / (1 + 4\pi^2 / P_t^2)^{1/2} \quad (6.59)$$

Le gradient thermique G représente le gradient moyen entre celui du solide où il est supposé nul et celui du liquide (LIPTON, 1987) :

$$G = -P_t L_f / (R \cdot C_p) \quad (6.60)$$

Le gradient chimique est donné par le bilan de soluté à la pointe de la dendrite :

$$G_c = -(V/D) \cdot C_L^* \cdot (1-k) \quad (6.61)$$

Compte tenu de (6.45.) G_c s'exprime en fonction de P seul :

$$G_c = -2P \cdot C_0 \cdot (1-k) / (R \cdot (1 - (1-k) \cdot I(P))) \quad (6.62)$$

Nous obtenons ainsi en regroupant les relations

(6.56), (6.57), (6.58) et (6.59) :

$$R = 4\pi^2 GAM / \{ (P_t \cdot L_f \cdot \Xi_t / C_p) - (2m \cdot C_0 (1-k) P \cdot \Xi_c) / (1 - (1-k) I(P)) \} \quad (6.63)$$

Dans un large domaine, l'expression (6.66) est une fonction croissante du nombre de PECLET thermique. Il est ainsi très aisé pour un sous-refroidissement donné de trouver par une méthode d'interception numérique simple le nombre de PECLET thermique correspondant à la dendrite en solidification.

5 - CROISSANCE A L'ECHELLE DU GRAIN

Le modèle de croissance précédemment évoqué détermine le rayon de la pointe de la dendrite équiaxe et sa vitesse de croissance. Nous cherchons à déterminer l'évolution de la fraction solide réelle et du rayon du grain en croissance. Pour cela nous nous inspirons très largement du modèle de RAPPAZ (1987) très simplifié mais réaliste (Annexe 3). La fraction solide réelle s'exprime comme le produit de la fraction solide interne du grain, f_i par la fraction de grain, f_G (Voir Annexe 3).

$$FS = f_i \cdot f_G \quad (6.70)$$

f_i s'exprime comme une fonction de Z et de Ω :

$$f_i = \Omega \left(1 - 3Z/2 + Z^2 + Z^3/4 \right) \quad (6.71)$$

où Ω est la sursaturation chimique donnée par le champ de concentration en avant de la dendrite en croissance (Annexe 2) et Z est l'inverse du nombre de PECLET chimique du grain de rayon R_g :

$$Z = 2 D / (R_g \cdot V) \quad (6.72)$$

6 - MODELISATION DE LA SOLIDIFICATION

Les modèles de nucléation, de croissance de pointe de dendrite et de croissance des grains équiaxes peuvent être introduits dans le calcul du refroidissement de la goutte en différences finies.

Pour chacune des n coquilles concentriques formant la goutte nous calculons la température par le bilan de chaleur. Cette répartition est donnée par la figure (6.2). Dès que la température de la coquille extérieure devient inférieure à la température de fusion nous calculons la vitesse d'apparition des germes en relation avec le sous-refroidissement (expression 6.40). Le nombre de germes est donné par la relation très simple :

$$N = J \cdot du \quad (6.73)$$

où du est le pas de temps.

Si $\ln(J du)$ est négatif, N vaut zéro et le calcul du champ de températures se poursuit pour les coquilles suivantes. Lorsque $\ln N$ devient positif nous calculons le rayon des germes apparus en appliquant la relation du germe critique (expression 6.32). La vitesse de croissance V est alors nulle.

Pour le pas de temps suivant, le sous-refroidissement a augmenté très légèrement. Grâce à la courbe DT-(Pt) calculée par l'expression (6.66) nous pouvons déterminer le nombre de PECLET thermique du cristallite. A partir du nombre de PECLET thermique nous calculons le nombre de PECLET chimique et partant la sursaturation chimique Ω , la vitesse de croissance du grain V (6.69) et le rayon de la pointe R (6.68).

Parallèlement à la croissance des grains nés au pas de temps précédent il est apparu une nouvelle classe de grains dont le rayon, calculé par l'expression (6.32), est plus petit et la vitesse nulle. Puis une troisième classe apparaît tandis que les deux premières croissent et ainsi de suite. Pour une classe donnée, le rayon du grain R_g , c'est à dire le rayon de l'enveloppe fictive qui contient la dendrite, est identique au rayon du germe à l'instant de la naissance ; puis il est augmenté du produit $V \cdot \Delta t$, du, vitesse de progression de la pointe de la dendrite par le pas de temps. Les germes sont supposés être des hémisphères qui se développent à partir de la surface de la coquille extérieure. La fraction solidifiée d'une coquille i est calculée simplement :

$$FS(i) = \sum_{\text{classe } j} N_j \cdot f_i(j) \cdot (2/3) \pi \cdot R(j)^3 / \text{volume coquille } i \quad (6.74)$$

où N_j est le nombre de germes apparus dans la classe j . Pour chaque classe la fraction interne $f_i(j)$ est calculée grâce à l'expression (6.71) dépendante de la sursaturation chimique Ω et du nombre de PECLET relatif au rayon du grain R_g . Les grains équiaxes finissent par se toucher entre eux et leur développement est gêné. Pour tenir compte de ce phénomène nous utilisons la correction d'AVRAMI (CHRISTIAN 1965)

$$f_i \text{ corrigée} = (1 - \exp(-f_i)) \quad (6.75)$$

Il arrive également que le rayon du grain devienne supérieur à l'épaisseur de la coquille où il s'est développé. Le grain est alors découpé en calottes successives lorsqu'il traverse les coquilles (Figure 6.7.).

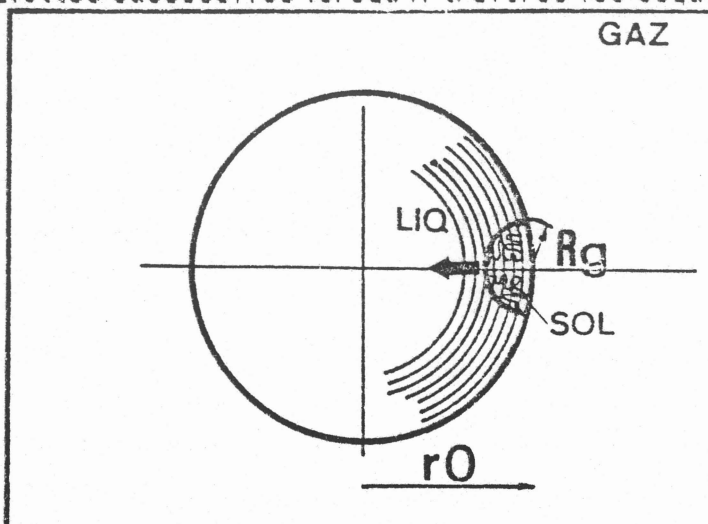


Figure 6.7. Decoupage du grain en calottes.

Nous calculons le volume de la plus petite calotte en supposant que l'intersection avec la coquille se fait selon un plan (car R_g reste très faible devant r_0).

$$V_{cal} = \pi h_{cal}^2 (R - h_{cal}/3) \quad (6.76.)$$

avec h_{cal} hauteur de la calotte

$$h_{cal} = R_g - (E(n \cdot R_g / r_0) \cdot (r_0/n)) \quad (6.77.)$$

ou R_g est le rayon du grain.

n le nombre de coquilles de la goutte

et r_0 le rayon de la goutte.

L'accroissement de fraction solidifiée est calculée en fonction de l'accroissement du volume de calotte.

Pour simplifier, la vitesse et le rayon du grain sont calculés à partir du sous-refroidissement de la coquille où est apparu le grain, c'est à dire le plus généralement la coquille extérieure. Cependant l'accroissement de fraction solidifiée est attribué à chacune des coquilles où se découpe une calotte.

Dans le calcul du refroidissement de la goutte il faut introduire l'évacuation de chaleur latente consécutive aux accroissements de fraction solidifiée. Les relations entre les températures T_i à l'instant considéré et les températures T_{i-1} à l'instant précédent deviennent :

$$T_i' + (L_f/c_p) \cdot dFS(i) = m(i, i-1) \cdot T_{i-1} + m(i, i) \cdot T_i + m(i, i+1) \cdot T_{i+1} \quad (6.78.)$$

$$1 \leq i \leq n$$

$$\text{avec } m(1,0)=0$$

$$T_n' + (-h \cdot \alpha \cdot du / h_a) \cdot (A_n/V_n) T_G + (L_f/c_p) dFS(n) = m(n, n-1) T_{n-1} + m(n, n) T_n \quad (6.79.)$$

où $dFS(i)$ $1 \leq i \leq n$ est l'accroissement de fraction solidifiée dans la coquille i .

Les termes matriciels $m(i, j)$ $1 \leq i, j \leq n$ restent ceux déterminés par les expressions (6.16.) à (6.22.), les autres sont nuls.

Au fur et à mesure que la fraction solidifiée s'accroît dans chacune des coquilles l'abaissement de température s'amenuise pour s'annuler. Puis la température remonte faiblement. Cette "recalescence" a pour conséquence l'arrêt de la nucléation.

Le calcul est arrêté lorsque nous atteignons la limite de la durée de chute observée. A cet instant la température commence à redécroître faiblement.

7 - RESULTATS

A l'issue de la mise au point expérimentale du dispositif de dispersion, nous avons obtenu une hauteur optimale de chute avant la dispersion voisine de 0,4 m (Chapitre 5). Cette hauteur de chute correspond à un temps de chute de l'ordre de 0,286 s. Nous avons également observé qu'aucune sphérule ne présentait de joint de grains. Nous supposons par conséquent que chaque goutte liquide contient au maximum autant de grains en formation à la fin de sa chute, qu'elle génère de sphérules après dispersion. En faisant le rapport des rayons moyens nous obtenons :

$$N_{\text{final}} = r_0^3 / \bar{x}^3 = (2,5 \cdot 10^{-3})^3 / (0,43 \cdot 10^{-3})^3 \simeq 200 \text{ grains}$$
 où N_{final} est le nombre de grains en formation à la fin de la chute de la goutte.

r_0 est le rayon moyen de la goutte avant sa dispersion. \bar{x} est le rayon moyen des sphérules après dispersion.

De cette manière nous pouvons ajuster l'angle de mouillage entre le liquide et le germe solide, θ (Figure 6.3.) pour obtenir environ 200 germes à la fin de la chute c'est à dire après 0,286 s. Nous obtenons $\theta = 0,38 \text{ rad}$ ou $21,8^\circ$; ce qui représente un angle faible mais non absurde et correspond à un mouillage relativement favorable entre le liquide et le germe. Nous avons exploré une gamme de compositions allant de 39 à 39,8 atomes % de carbone correspondant à la solidification de la phase alpha WC_{1-x} . A 39 atomes % en carbone le mélange carbone tungstène fond de manière congruente. Nous considérons que la solidification se fait sans rejet de soluté. Pour 39,8 atomes % de carbone, la solidification se fait avec un intervalle de solidification de 22K. Les résultats des calculs de vitesse V et de rayon R pour la fin de la coulée c'est à dire pour $t = 0,286 \text{ s}$ sont représentés par la figure (6.8.)

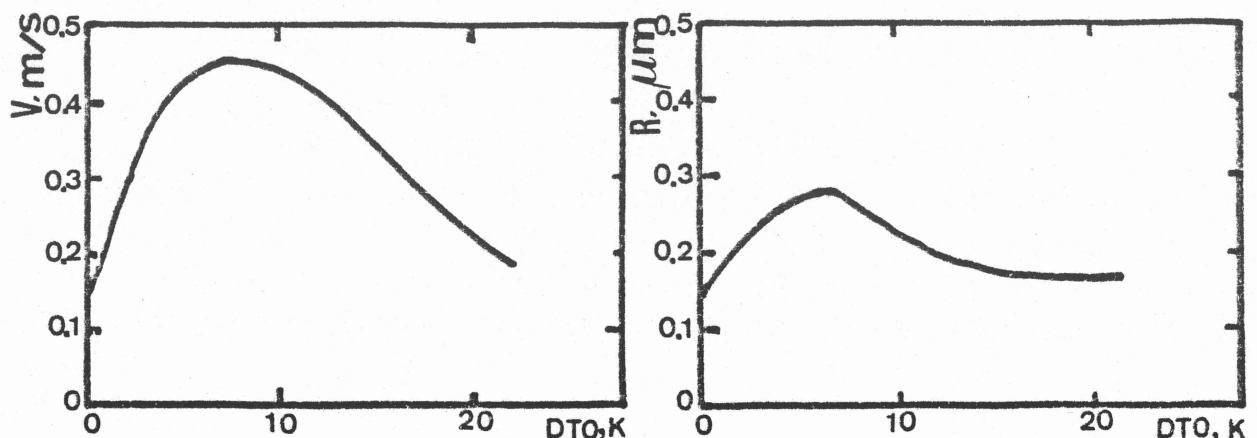


Figure 6.8. Vitesse de croissance et rayon de pointe des dendrites en fonction de l'intervalle de solidification en fin de chute ($t=0,286 \text{ s}$)

8 - STABILITE ABSOLUE

Les résultats du calcul concernant la vitesse de progression de la pointe de dendrite nous amènent à la comparer avec la vitesse de stabilité absolue. En effet il existe une vitesse limite dans la région des vitesses élevées au delà de laquelle le front solide liquide devient plan et est parfaitement stable (TRIVEDI, 1986). Pour un métal pur, la vitesse de stabilité absolue est déterminée par une contribution thermique. L'interface plan est stable quand la distance capillaire reste supérieure à la distance de diffusion thermique c'est à dire lorsque

$$GAM \cdot C_p / L_f > \alpha / V \quad (6.80.)$$

La vitesse de stabilité absolue thermique s'écrit ainsi :

$$V_{abst} = \alpha \cdot L_f / (GAM \cdot C_p) \quad (6.81.)$$

Pour le mélange carbone tungstène $V_{abst} = 2.10^4$ m/s.

Pour la composition à fusion congruente (39 atomes % en carbone) le modèle de solidification dendritique sans contribution chimique indique une vitesse très inférieure à la vitesse absolue thermique.

Notre modèle a été étendu à des compositions où la contribution chimique intervient ($DTO \neq 0$). La vitesse de croissance des dendrites doit être comparée à la vitesse de stabilité absolue chimique. (MULLINS et SEKERKA 1964).

$$V_{abs c} = D \cdot DTO / (GAM \cdot h) \quad (6.82.)$$

Pour tous les intervalles de solidification compris entre 0 et 22K la vitesse de stabilité absolue chimique est voisine de 0,5 à 0,7 m/s. Les vitesses de croissance calculées sont du même ordre de grandeur que les vitesses de stabilité chimique. Toutefois elles leur sont toujours inférieures. Cela indique que nous devrions observer des segregations chimiques. Se pose alors le problème de la periodicité des segregations observées et également la présence éventuelle de la phase mineure.

9 - MATURATION DES BRANCHES DE DENDRITES

9 - 1 - ESPACEMENT INTERDENDRITIQUE

Les branches de dendrite forment une population de particules solides en contact avec un liquide dont l'interface solide-liquide a un rayon de courbure petit. A fraction solide constante les écarts de rayon de courbure produisent des écarts de potentiel chimique qui sont à l'origine de phénomènes de transfert de matière et de reconstruction de surface. C'est le phénomène de maturation des branches de dendrites (KATTAMIS, 1967).

Dans cette approche l'espacement interdendritique λ est relié au temps de solidification par la relation :

$$\lambda^3(t) - \lambda^3(0) = \int_0^t B.M. dt \quad (6.83.)$$

où B est un facteur géométrique prenant en compte les différences de courbure au cours de la maturation. Une valeur moyenne $B=35$ a été déterminée par le calcul pour l'alliage aluminium-cuivre (HALDER 1986).

M traduit l'effet de la température sur le mécanisme de grossissement par capillarité. Son expression est la suivante (KATTAMIS, 1967).

$$M = T \cdot GAM \cdot D / (T_f |m| (1-k) C_L^*) \quad (6.84.)$$

Nous prendrons pour simplifier la concentration en soluté à l'interface en fin de solidification :

$$|m| (1-k) C_L^* = |m| (C_L^* - C_0) = DT_0 \quad (6.85.)$$

Ainsi l'expression (6.83.) devient :

$$\lambda^3(t) - \lambda^3(0) = \int_0^t (35 \cdot T \cdot GAM \cdot D / (T_f \cdot DT_0)) dt \quad (6.86.)$$

L'espacement interdendritique final s'écrit :

$$\lambda^3 = \left\{ (35 \cdot GAM \cdot D / (T_f \cdot DT_0)) \int_0^{t_s} T \cdot dt \right\} + \lambda^3(0) \quad (6.87.)$$

avec t_s le temps de solidification.

Nous admettons qu'à l'instant initial l'espacement interdendritique est égal au rayon de la pointe de la dendrite calculé par notre modèle :

$$\lambda(0) = R \quad (\text{ESAKA, 1986}).$$

Nous admettons en outre que les paramètres physico-chimiques varient très peu dans l'intervalle de solidification. Nous remplaçons la valeur de la température T à un instant t par le produit $\dot{T} \cdot t$.

Nous supposons que la vitesse de variation de température \dot{T} reste constante au cours de la solidification. Une estimation en est faite avec le calcul du temps de solidification dans le paragraphe qui suit : $\dot{T} \simeq 360 \text{ K/s}$

Nous obtenons la relation approchée

$$\lambda = \left\{ (R^3 + 35 \dot{T} \cdot GAM \cdot D \cdot t_s^2) / (2 T_f \cdot DT_0) \right\}^{1/3} \quad (6.88.)$$

9 - 2 - TEMPS DE SOLIDIFICATION

Le temps de solidification est déterminé en première approximation en considérant une sphérule à $T_j = 3021 \text{ K}$, de rayon $r_0 = 0.43 \text{ mm}$ se refroidissant avec un coefficient d'échange $h = 1300 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$ (Chapitre 5)

Nous considérons que la chaleur évacuée correspond à la chaleur latente de solidification :

$$(4/3) \pi \cdot r_0^3 \cdot \rho \cdot L_f = h \cdot 4 \pi \cdot r_0^2 (T_f - T_G) \cdot t_s \quad (6.89.)$$

ce qui conduit à :

$$t_s = \rho \cdot r_0 \cdot L_f / (3 h (T_f - T_G)) \quad (6.90.)$$

soit $t_s = 106 \text{ ms}$.

Nous obtenons une approche moins grossière du temps de solidification en utilisant le programme de germination et de croissance

précédent. Le nombre de germes fixé à 1. Le rayon r_0 est pris égal à 0,43 mm, rayon moyen des sphérules. Le champ de températures et de fractions solidifiées est celui donné par le même calcul sur une goutte à la fin de sa chute juste avant sa dispersion.

9 - 3 - CALCUL

Pour effectuer les calculs du temps de solidification nous utilisons les solidus et liquidus donnés par le diagramme de phases de RUDY (1969) (Figure 6.9.) chacune des courbes d'équilibre est assimilée à une branche de parabole dont le sommet se trouve à la composition congruente (Tableau 6.1.)

eutectique	liquidus	solidus
$\alpha \text{ WC}_{1-x} - \text{WC}$ $0,39 \leq x \leq 0,41$	$\frac{1}{2}$ $\text{XL} = 0,39 + 0,00385 (2747 - T)$	$\frac{1}{2}$ $\text{XS} = 0,39 + 0,00154 (2747 - T)$
$0,365 \leq x \leq 0,39$ $\text{W2C} - \alpha \text{ WC}_{1-x}$	$\frac{1}{2}$ $\text{XL} = 0,39 - 0,00722 (2747 - T)$	$\frac{1}{2}$ $\text{XS} = 0,39 - 0,00520 (2747 - T)$
$0,31 \leq x \leq 0,365$	$\frac{1}{2}$ $\text{XL} = 0,31 + 0,00859 (2776 - T)$	$\frac{1}{2}$ $\text{XS} = 0,31 + 0,00672 (2776 - T)$
$0,22 \leq x \leq 0,31$ $\text{W} - \text{W2C}$	$\frac{1}{2}$ $\text{XL} = 0,31 - 0,0111 (2776 - T)$	$\frac{1}{2}$ $\text{XS} = 0,31 - 0,00664 (2776 - T)$
$0 \leq x \leq 0,22$	$\frac{1}{2}$ $\text{XL} = 0,000309 (3423 - T)$	$\frac{1}{2}$ $\text{XS} = 0,000112 (3423 - T)$

Tableau 6.1. Solidus et liquidus calculés d'après le diagramme de phases de RUDY (1969). T est exprimée en °C, XL et XS sont les fractions atomiques de carbone du liquide et du solide.

De cette manière nous pouvons déterminer l'intervalle de solidification pour chaque composition ainsi qu'un coefficient de partage moyen au cours de la solidification. Les examens micrographiques ne permettent pas de détecter clairement les microstructures eutectiques notamment celles pour les compositions à 36,5 et 41 atomes % (Chapitre 7). Pour cette raison nous assimilons la solidification pour ces compositions à une solidification dendritique du carbure cubique $\alpha \text{ WC}_{1-x}$ avec un intervalle de solidification fictif calculé (Figure 6.9.) à partir des expressions du tableau 6.1.

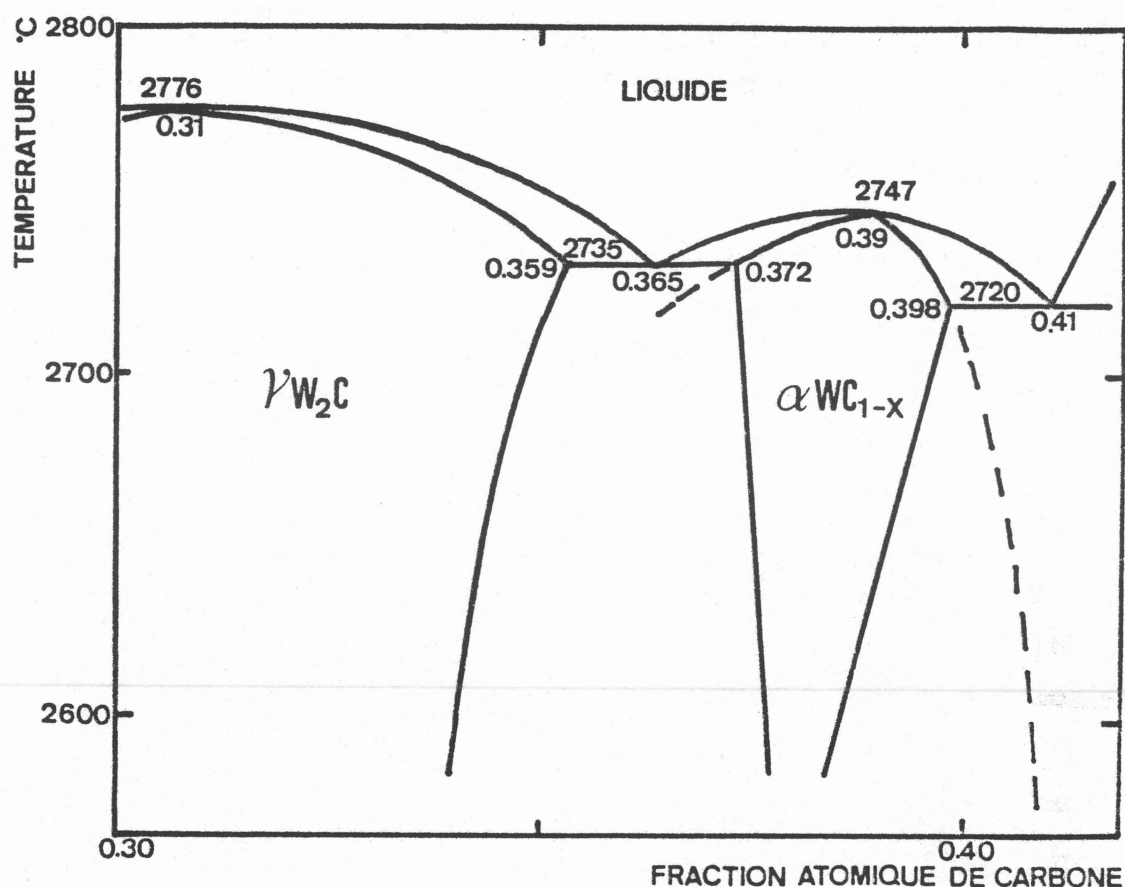


Figure 6.9. Diagramme de phases d'après RUDY (1969) et estimation des intervalles de solidification pour les compositions eutectiques.

Nous rassemblons les résultats du calcul pour quelques compositions particulières dans le tableau 6.2.

Composition (atomes % de C)	21,9	25,3	33,7	36,5	39	39,2	39,4	39,6	39,8	41
Tf (°C) (RUDY 1969)	2993	2749	2766	2735	2747	2747	2746	2745	2743	2720
DTØ (K)	15,6	38	9	11	0	7	13	16	22	142
k	0,32	0,35	0,71	0,82	1	0,1	0,18	0,23	0,32	0,70
R (µm)	0,41	0,15	0,56	0,49	0,12	0,27	0,19	0,17	0,15	0,04
t _S (ms)	87,8	420	490	47	74	58	51	48	45	46,8
λ (µm)	1,4	3	5,4	1,1	-	1,4	1,1	0,96	0,82	0,45

Tableau 6.2. Evaluation de l'espacement interdendritique et du temps de solidification en fonction de la composition en carbone.

9 - 4 - FRACTION EUTECTIQUE

Nous considérons les compositions au voisinage de la composition congruente $X_0 = 0,39$. Pour calculer la fraction de liquide eutectique présente dans l'alliage en fin de solidification nous utilisons l'expression de SCHEIL (1942) et GULLIVER (1922).

$$(X_L - X_S)df = (1-f) \cdot dX_L \quad (6.91.)$$

où f représente la fraction solidifiée

X_S la fraction atomique de carbone dans le solide

X_L la fraction atomique de carbone dans le liquide.

Nous utilisons les expressions du tableau (6.1.)

$$\begin{cases} X_L = X_G + b_L (T_G - T)^{1/2} \\ X_S = X_G + b_S (T_G - T)^{1/2} \end{cases} \quad (6.92.)$$

où X_G est la fraction atomique de carbone de la phase congruente

T_G la température de fusion congruente

avec

$$\begin{cases} b_L = (X_E - X_G) / (T_G - T_E)^{1/2} \\ b_S = (X_{SE} - X_G) / (T_G - T_E)^{1/2} \end{cases} \quad (6.93.)$$

où X_E est la fraction atomique de carbone de la composition eutectique

T_E la température eutectique

X_{SE} est la fraction atomique de carbone pour la limite de solubilité de la phase congruente à la température eutectique.

En transformant et en intégrant l'expression (6.91.) nous obtenons :

$$\ln(1-f) = -((X_E - X_G) / (X_E - X_{SE})) \ln\{(T_G - T)^{1/2} / (T_G - T_L)^{1/2}\} \quad (6.94.)$$

où T_L est la température de liquidus pour la composition X_0 considérée.

La fraction eutectique est la fraction de liquide correspondante.

$f_E = (1-f)$ pour $X_S = X_E$ et $T = T_E$

En remarquant que :

$$\begin{cases} (T_G - T)^{1/2} = (X_E - X_G) \cdot (T_G - T_E)^{1/2} / (X_{SE} - X_G) \\ (T_G - T_L)^{1/2} = (X_0 - X_G) (T_G - T_E)^{1/2} / (X_{SE} - X_G) \end{cases} \quad (6.95.)$$

nous obtenons :

$$f_E = \exp\left\{-((X_E - X_G) / (X_E - X_{SE})) \ln((X_E - X_G) / (X_0 - X_G))\right\} \quad (6.96.)$$

Dans cette fraction eutectique seule une portion est formée par la phase mineure. Cette fraction résulte de la cinétique de croissance eutectique.

Pour simplifier nous la calculons par la règle du levier appliquée à l'équilibre eutectique :

$$f_2 = (X_E - X_{SE}) / (X_2 - X_E) \quad (6.97.)$$

où X_2 est la fraction atomique de carbone de la limite de solubilité de la phase mineure de l'eutectique considéré.

Prenons par exemple le cas de l'équilibre eutectique entre le carbure cubique α WC_{1-x} et le carbure hexagonal WC , dans ce cas, la fraction atomique du carbone pour la matrice α WC_{1-x} à la température eutectique vaut $X_{SE} = 0,398$, la fraction atomique de carbone pour la phase mineure WC vaut $X_2 = 0,494$. Nous obtenons de la sorte la limite de fraction de phase mineure décelable sur les micrographies : $f_2 f_E$. Pour effectuer une comparaison nous reprenons les résultats du calcul dans le tableau (6.3.) pour les compositions étudiées expérimentalement.

X_0 (atomique)	matrice	phase mineure	X_G	X_E	X_{SE}	λ (μm)	périodicité observée de la matrice (μm)	f_2	f_E	$f_2 f_E$	$\lambda \cdot f_2 f_E$ (μm)	observations taille phase mineure fig (μm)
0,41	alpha WC_{1-x}	WC	0,39	0,41	0,398	0,45	10	0,143	1	0,143	0,06	7.11 0,8 - 1,1
0,396	alpha WC_{1-x}	WC	0,39	0,41	0,398	0,96	-	0,143	0,134	0,019	0,02	-
0,394	alpha WC_{1-x}	WC	0,39	0,41	0,398	1,1	10	0,143	0,068	0,010	0,01	7.10 0,3 - 0,5
0,365	alpha WC_{1-x}	W ₂ C	0,39	0,365	0,372	1,1	0,5	0,538	1	0,538	0,59	7.8 2,5
0,337	W ₂ C	WC_{1-x}	0,31	0,365	0,359	5,4	10 - 15	0,538	0,049	0,027	0,15	7.7 1 - 2
0,253	W ₂ C	W	0,31	0,22	0,256	3	1	0,166	0,319	0,05	0,16	7.3 0,2 - 0,5
0,219	W ₂ C	W	0,31	0,22	0,256	1,4	30	0,166	0,995	0,165	0,2	7.2 1

Tableau 6.3. Caractéristiques calculées des effets de ségrégation.

10 - DISCUSSION

Le tableau 6.3. est destiné à servir de support aux discussions du Chapitre 7. Nous pouvons d'ores et déjà faire les remarques théoriques suivantes :

- Pour la composition $X_0 = 0,41$, la comparaison entre la valeur calculée et les observations n'est pas très favorable. Cependant le produit de la périodicité observée (10 microns) par le produit f_2f_E (0,143) donnerait une taille de phase mineure de 1,4 microns très proche des valeurs observées 0,8 à 1,1 microns. Pour cette composition l'hypothèse d'une solidification dendritique de la phase alpha WC_{1-x} est relativement satisfaisante. Elle convient mieux que l'hypothèse d'une solidification eutectique couplée.

- De la même manière, pour la composition $X_0 = 0,394$ le produit de la périodicité observée, par le produit f_2f_E calculé, conduit à une valeur proche des observations.

- Les résultats relatifs à la composition $X_0 = 0,365$ ne conviennent pas. Dans ce cas, c'est certainement un modèle de croissance eutectique qu'il aurait fallu utiliser.

- Dans le cas des compositions $X_0 = 0,337$ et $X_0 = 0,253$ les résultats numériques sont relativement proches tant pour la périodicité de la matrice que pour celle de la phase mineure. L'hypothèse d'une solidification dendritique séparée de la phase W_2C convient particulièrement bien.

- Concernant la composition $X_0 = 0,219$, les observations sont très éloignées des valeurs calculées. Pour cette composition le modèle de solidification dendritique ne convient pas. La microstructure est typiquement eutectique.

11 - CONCLUSION

La modélisation de la solidification des gouttes que nous avons entreprise est hardie. Elle fait appel à une multitude de théories et à des simplifications extrêmes. De plus les données physico-chimiques à haute température nécessitent des extrapolations discutables. Cette approche permet cependant de dépasser une appréciation qualitative et de fournir quelques informations chiffrées sur la solidification.

Les trois idées essentielles, tirées de l'analyse de la solidification, sont les suivantes :

1 - La première étape de chute, celle qui précède la pulvérisation, a une influence décisive sur la solidification finale. C'est en effet au cours de cette étape que se produisent la germination et le début de la solidification. Cet aspect a été évoqué au cours de la mise au point de la chute. Les trois paramètres qui interviennent sont la hauteur de chute, la surchauffe initiale et le rayon de la goutte. C'est sur ces paramètres qu'il faut agir pour modifier les structures métallurgiques du produit final.

2 - Nous sommes en présence d'une solidification à vitesse de croissance élevée (0,3 m/s) sans toutefois atteindre les caractéristiques d'une solidification rapide au sens où on l'entend habituellement puisque les vitesses de refroidissement ne dépassent pas quelques centaines de degrés par seconde. La vitesse de solidification est malgré tout proche de la vitesse de stabilité absolue chimique ($V \simeq 0,5 V_{abs c}$).

3 - Il n'est pas surprenant de constater les très faibles ségrégations chimiques à l'intérieur des sphérules en raison de l'ordre de grandeur des vitesses de croissance.

CHAPITRE - 7 -

STRUCTURE METALLURGIQUE DES PRODUITS FONDUS

1 - INTRODUCTION

La fusion du mélange carbone tungstène en creuset froid autorise le choix de la composition du mélange en carbone. En outre, la pulvérisation du mélange fondu sur rouleau tournant produit des sphérules de petite dimension. Les vitesses de solidification et de refroidissement sont par conséquent légèrement plus élevées que dans des procédés classiques.

Ces deux caractéristiques, composition libre en carbone et vitesse de refroidissement élevée nous amènent à nous intéresser aux structures métallurgiques des produits obtenus par ce nouveau procédé. Nous nous attachons à déterminer principalement l'influence de la composition en carbone sur la structure métallurgique. Notre souci est bien évidemment de rechercher les compositions qui correspondent à la dureté la plus élevée. La vitesse de refroidissement est un paramètre opératoire dont l'influence n'est pas à négliger. Il reste cependant en second plan par rapport à la composition en carbone du mélange.

Les structures métallurgiques des produits obtenus sont discutées essentiellement par rapport aux diagrammes de phases proposés par SARA (1965) et RUDY (1969) qui représentent les études expérimentales les plus complètes et les plus récentes sur le système carbone tungstène. Nous discutons également des résultats à partir du diagramme calculé de GUSTAFSON (1986). Ces trois études ont été présentées au Chapitre 1.

2 - METHODES EXPERIMENTALES

2 - 1 - METALLOGRAPHIE

L'observation métallographique des alliages fondus apporte des informations essentielles sur les transformations de phases. L'interprétation correcte des microstructures est cependant gênée par la multitude des transformations en phase solide.

Pour les observations micrographiques, les sphérules sont moulées dans une résine polyester puis polis mécaniquement. Le prépolissage s'effectue sur des papiers au carbure de silicium puis avec une suspension de grains de diamant de 45 microns sur un plateau en fonte. Le polissage final est obtenu sur des feutres avec une suspension diamantée plus fine.

L'attaque des échantillons polis est effectuée par voie chimique classique à l'aide d'une solution de MURAKAMI. Cette solution contient 10% en poids d'hexacyanoferrate de potassium et 10% en poids de potasse.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec une solution légèrement modifiée : 30% d'hexacyanoferrate et 5% de potasse. L'hexacyanoferrate est très oxydant en milieu alcalin.

Nous avons également exploré une seconde solution d'attaque contenant 3/4 de volume d'acide fluorhydrique et 1/4 de volume d'acide nitrique. Ce mélange permet de faire des attaques profondes. Il attaque préférentiellement W_2C (STORMS 1964)

2 - 2 - MICROSCOPIE

Nous avons fait les premières observations au microscope optique sur des échantillons polis et très attaqués. Nous avons poursuivi nos examens au microscope électronique à balayage sur des échantillons peu attaqués à l'aide de la solution de MURAKAMI modifiée.

Sur les échantillons simplement polis, les images en électrons rétrodiffusés ne donnent pas de contraste. Il existe en effet une différence de numéro atomique moyen trop faible entre les phases WC et W_2C .

Nous observons les échantillons après attaque sur des images en électrons secondaires. Les échantillons ayant subi une attaque profonde (acides nitrique et fluorhydrique) donnent cependant une image peu facilement interprétable. Une attaque de 30 secondes à l'aide d'une solution de MURAKAMI modifiée semble donner les meilleurs résultats.

Le détecteur associé au microscope que nous utilisons est incapable de doser les éléments les plus légers et notamment le carbone, cela nous empêche de différencier les phases par ce moyen.

2 - 3 - DIFFRACTION DE RAYONS X

Pour déterminer les différentes phases présentes dans les produits de coulée nous avons fait appel à la diffraction de rayons X. Pour cela nous broyons les sphérules dans un mortier en agathe de manière à obtenir une poudre fine. La poudre est analysée à l'aide d'une diffractomètre SIEMENS équipé d'une électrode de cuivre.

Les diffractogrammes sont dépouillés à l'aide du fichier JCPDS (1966) du Tableau 7.1. Les structures correspondantes sont présentées dans le Tableau 1.1.

phase	N° JCPDS	Système	Référence
W	4-806	cubique centré	SWANSON 1951
alpha W2C	35-776	hexagonal	National Bureau of Standards 1984
bêta W2C	31-1408	hexagonal	HÄRSTA 1978
alpha WC1-x	20-1316	cubique faces centrées	KRAINER 1967
WC	25-1047	hexagonal	BIND 1973
C	26-1080	graphite	HOLCOMBE 1973

Tableau 7.1. Liste des fiches du Joint Committee for Powder Diffraction Standards utilisées pour dépouiller les diffractogrammes de rayons X.

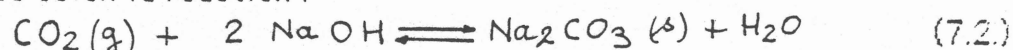
2 - 4 - MICRODURETE

La microdureté est une caractéristique importante pour les produits coulés. En effet, elle est déterminante pour la qualité finale du revêtement anti-usure dans lesquels ils sont utilisés. Pour la mesure, les échantillons sont polis sur deux faces parallèles. La microdureté est mesurée à l'aide d'un microduremètre LEITZ du type DURIMET 2. Nous mesurons la largeur d des empreintes laissées par la pointe diamant sous une charge M de 300 g. La microdureté est donnée par l'expression :

$$HV (\text{kg/mm}^2) = 1854 \cdot M(g) / d(\text{microns})^2 \quad (7.1)$$

2 - 5 - DOSAGE DU CARBONE

Le carbone a été dosé sur les alliages après fusion, par gravimétrie. Pour effectuer l'analyse nous utilisons un appareil classique LECO 521. L'échantillon (environ 1 g) est brûlé dans un courant d'oxygène. L'oxyde CO_2 produit est absorbé sous forme de carbonate sur une poudre d'amiante sodée selon la réaction :



L'accroissement de poids dû à l'absorption du CO_2 donne la quantité de carbone. Cette méthode donne la quantité globale de carbone. Elle ne distingue pas le carbone libre du carbone lié chimiquement. Cela n'est gênant que pour les compositions qui rejettent du carbone à la solidification. Pour éliminer le carbone libre qui est rejeté en surface, il est nécessaire de laver les sphérules avant le dosage.

2 - 6 - REFROIDISSEMENT DES ECHANTILLONS

Nous avons utilisé plusieurs vitesses de refroidissement des échantillons. La plus rapide est celle obtenue par la pulvérisation courante (360 K/s). Nous avons utilisé un refroidissement lent en maintenant l'échantillon dans le creuset froid et en diminuant progressivement la puissance. Ce type de refroidissement n'est ni homogène ni régulier. Il permet cependant de mettre en évidence certaines transformations en phase solide. La vitesse globale de refroidissement avoisine 0,5 à 1 K/s dans ce cas. Nous avons également utilisé un refroidissement de vitesse intermédiaire en coulant une goutte de métal (environ 1 g) dans un creuset en alumine et en le laissant se refroidir naturellement.

3 - STRUCTURES METALLURGIQUES

Nous nous intéressons aux produits dont la composition ne dépasse pas 42 atomes % de carbone. Au delà de cette composition les produits fondus rejettent du carbone à la solidification. Les observations montrent que la structure des sphérules est du type équiaxe. Nous ne distinguons pas de zone colonnaire sur le pourtour des sphérules. Nous observons à peine une légère différence de périodicité entre le bord et le centre sur certaines particules.

Nous observons que la structure métallurgique des sphérules est indépendante de leur taille. La figure (7.0.) montre par exemple différentes tailles de particule pour un alliage contenant 33,7 atomes % de carbone.

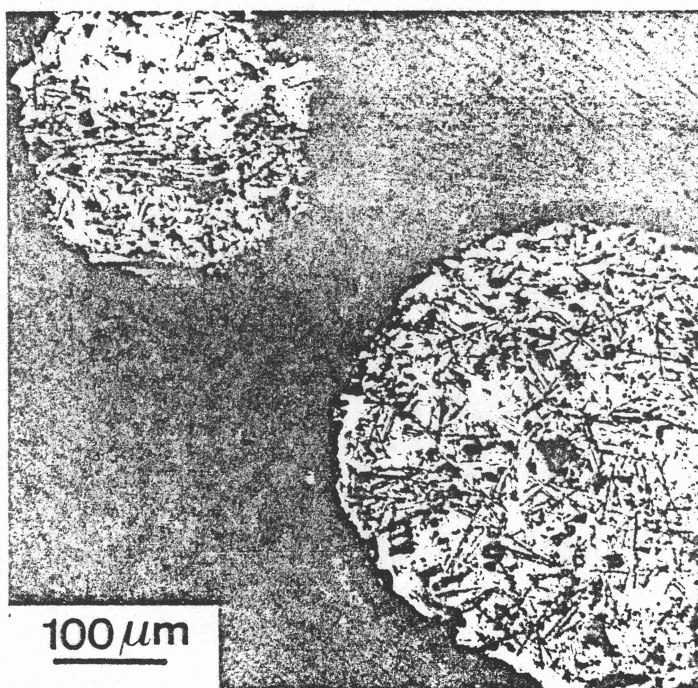


Figure 7.0. Micrographie optique de sphérules contenant 33,7 atomes % de carbone.

Cette caractéristique confirme que la solidification commence avant la pulvérisation. En effet, si la solidification se produisait après la solidification lors du parcours dans le flux gazeux, nous observerions une différence de structure entre les particules de petite dimension et les particules les plus grosses à cause des différences de transfert thermique (Tableau 5.4.). Pour une particule de 200 microns de diamètre le coefficient d'échanges thermiques moyen vaut $1780 \text{ W/(m}^2\cdot\text{K)}$ tandis que pour une particule de 2400 microns sa valeur n'est que de $720 \text{ W/(m}^2\cdot\text{K)}$. Les vitesses de refroidissement sont par conséquent très différentes (40340 K/s pour un diamètre de 200 microns et 890 K/s pour 2400 microns) et la solidification après pulvérisation devrait permettre d'observer une différence de périodicité dans les structures métallurgiques, ce qui n'est pas le cas. Nous n'observons pas de joint de grains dans les sphérules. Tout se passe comme si chaque particule était constituée d'un seul grain. Cela nous conduit à estimer que la goutte de métal liquide qui tombe du creuset froid se solidifie normalement en plusieurs grains qui correspondent chacun à une sphérule après la pulvérisation. Nous pouvons distinguer 6 familles principales de structures qui correspondent aux compositions suivantes, conformément au diagramme de RUDY (1969). (Figure 1.4.)

- A 0 à 1 atome % C (0 à 0,07 % C en poids)
- B 1 à 22 atomes % C (0,07 à 1,8 % C en poids)
- C 22 à 33 atomes % C (1,8 à 3,1 % C en poids)
- D 33 à 37 atomes % C (3,1 à 3,7 % C en poids)
- E 37 à 40 atomes % C (3,7 à 4,15 % C en poids)
- F 40 à 42 atomes % C (4,15 à 4,05 % C en poids)

3 - 1 - FAMILLE A. 0 à 1 ATOME % C (0 à 0,07 % en poids)

La structure typique de la première famille est représentée par la micrographie de la figure 7.1. Nous sommes en présence de dendrites relativement grossières. Nous distinguons sur la micrographie deux axes primaires et le départ des axes secondaires. L'espacement des bras secondaires vaut environ 35 microns. Nous distinguons également une pointe de dendrite cruciforme. Les dendrites sont de l'alpha-tungstène. La solution solide a un domaine d'homogénéité qui s'étend jusqu'à 0,7 atomes % de carbone (GEBHARDT, 1966). Une structure beaucoup plus fine est située dans la zone interdendritique, elle correspond à l'eutectique $\alpha\text{-W}-\text{W}_2\text{C}$. La microdureté d'une particule de cette composition mesurée à l'intérieure d'une dendrite vaut $510 \pm 60 \text{ kg/mm}^2$. Cette valeur est légèrement plus élevée que celle du tungstène pur 350 à 450 kg/mm^2 (METALS HANDBOOK, 1979) ou 470 kg/mm^2 (SARA, 1965). Les principaux résultats des observations métallurgiques sont résumés dans le tableau 7.2.

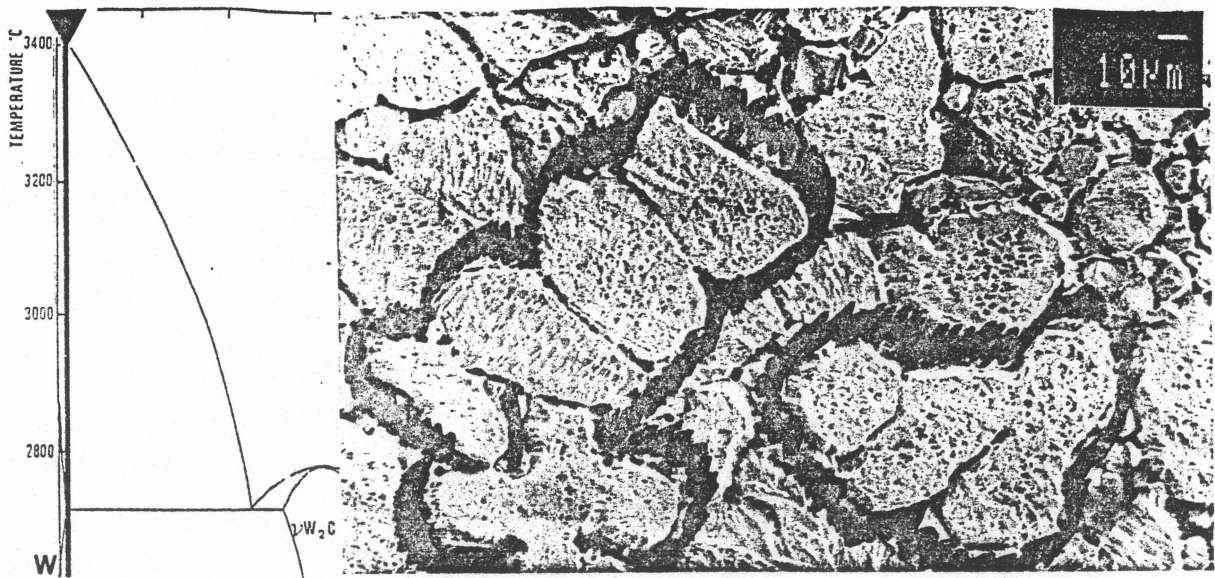


Figure 7.1. Micrographie électronique d'un échantillon contenant 0,79 atomes % de carbone

3 - 2 - FAMILLE B, 1 à 22 ATOMES % DE CARBONE (0,07 à 1,8% en poids)

La composition de l'eutectique αW - W_2C est voisine de 22 atomes % de carbone. La famille B correspond aux compositions hypo-eutectiques. La figure 7.2. représente la micrographie d'un échantillon à 21,9 atomes % de carbone. Cette composition est très voisine de la composition eutectique.

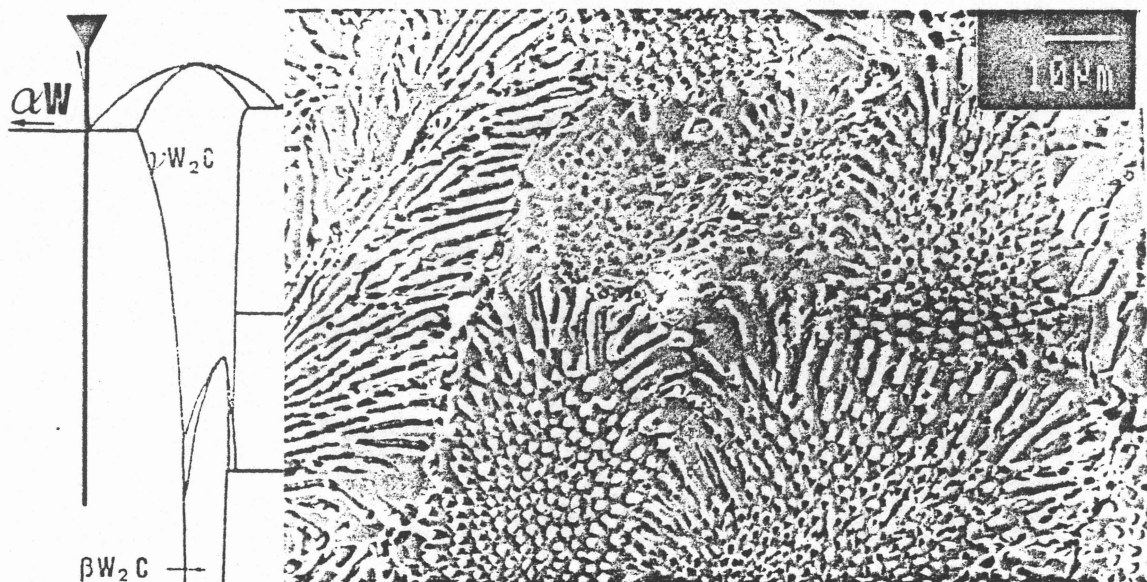


Figure 7.2. Micrographie électronique d'un échantillon contenant 21,9 atomes % de carbone.

Nous distinguons sur cette image, 5 cellules eutectiques. Certaines sont vues dans un plan transversal. D'autres sont vues dans le sens longitudinal. Le diamètre moyen des cellules est de 30 microns.

Les bâtonnets sont de l'alpha-tungstène. Les bordures de cellules sont constituées de l'hémi-carbure W_2C d'apparence plus massive. La microdureté d'un tel mélange vaut $1440 \pm 30 \text{ kg/mm}^2$. L'influence du W_2C se fait nettement sentir.

3 - 3 - FAMILLE C 22 à 33 ATOMES % DE CARBONE (1,8 à 3,4 % en poids)

Cette famille correspond d'une part au domaine hypereutectique et d'autre part au domaine de solubilité de la phase W_2C . Les sphérules de cette famille présentent une structure granulaire. C'est le seul domaine de compositions où nous observons des joints de grains.

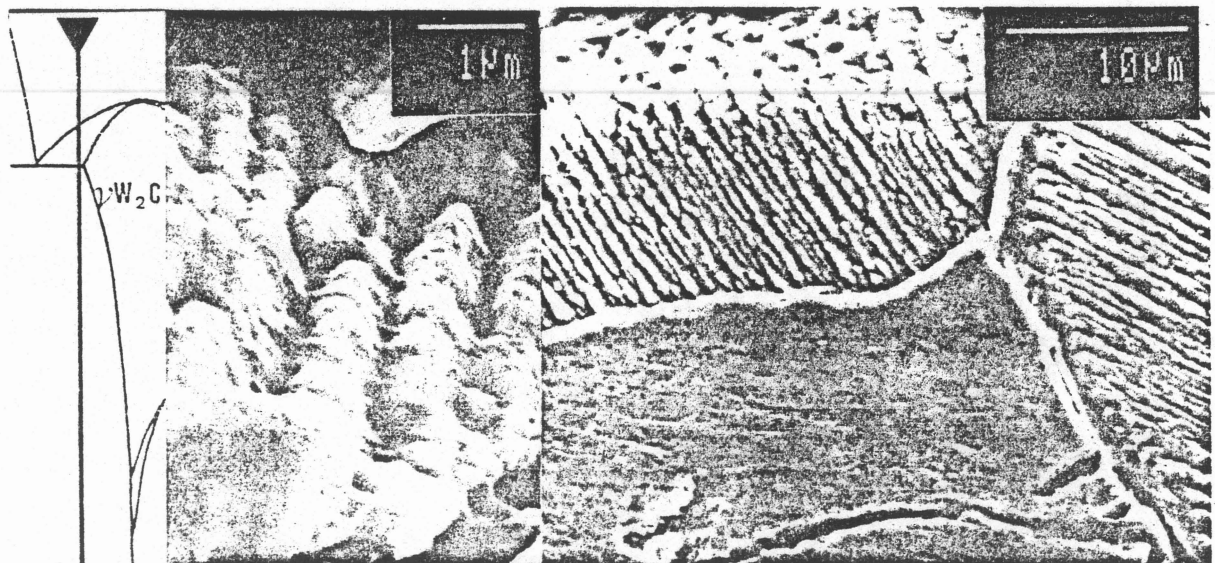


Figure 7.3. Micrographies électroniques d'un alliage contenant 25,3 atomes % de carbone.

La figure 7.3. représente deux micrographies d'un alliage contenant 25,3 atomes % de carbone. Nous observons sur l'image de droite trois grains. La dimension moyenne des grains est de 50 microns. L'agrandissement à gauche montre très nettement que les grains sont constitués de très petites dendrites. Il est à remarquer que les dendrites sont réparties de façon non symétrique dans le plan transversal. Elles sont regroupées par plaques comme si elle s'étaient formées préférentiellement dans une direction. L'espacement entre les branches secondaires est de l'ordre du micron. L'alpha-tungstène est expulsé dans la zone interdendritique.

La figure 7.4. représente le diffractogramme de cette composition (25,3 atomes % de carbone) obtenu aux rayons X.

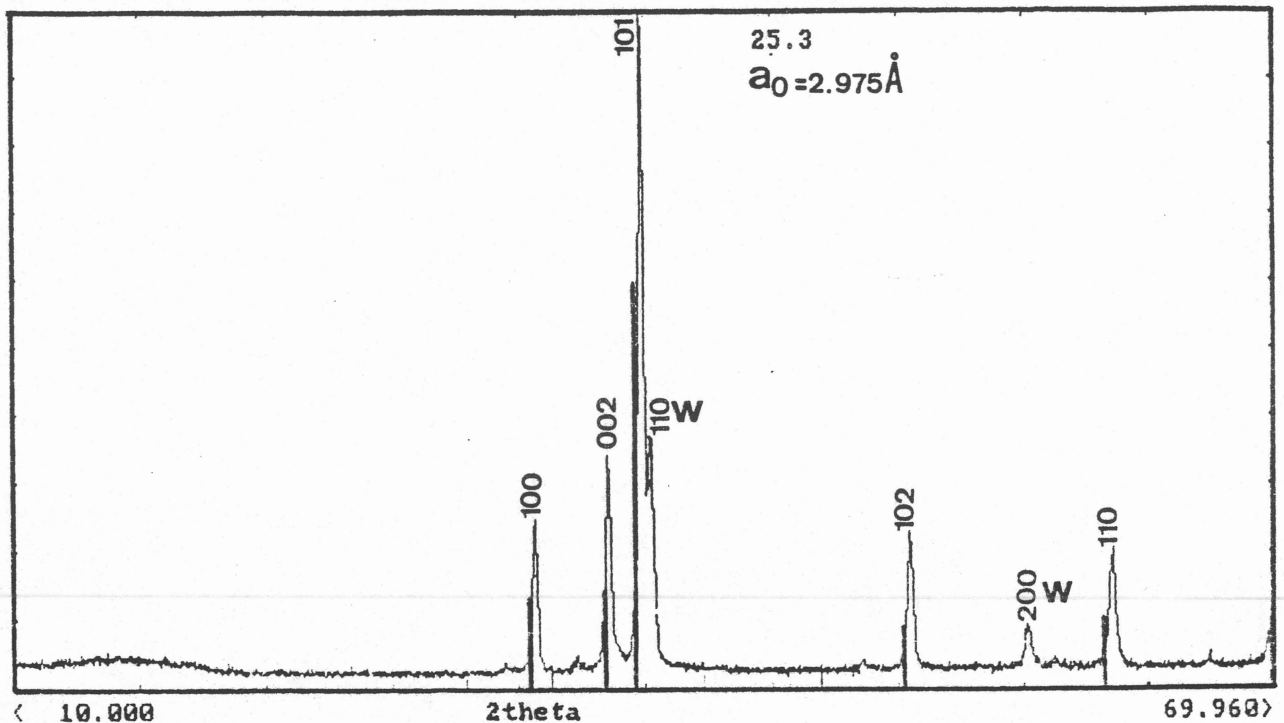


Figure 7.4. Diffractogramme d'une poudre d'alliage contenant 25,3 atomes % de carbone

Nous obtenons les paramètres de maille suivants :

$a_0 = 29,75 \text{ nm}$ et $c_0 = 46,95 \text{ nm}$

Nous avons superposés sur ce diffractogramme les raies de la fiche N°31-1406 qui correspondent à une composition de 29,7 atomes %. Les paramètres de maille sont légèrement supérieurs à ceux que nous observons : $a_0 = 29,90 \text{ nm}$ et $c_0 = 47,20 \text{ nm}$ (Tableau 1.1.). Ces raies représentent majoritairement la phase bêta W_2C (HÅRSTA, 1978). La dureté d'un tel échantillon vaut $2290 \pm 90 \text{ kg/mm}^2$. Cette valeur est bien supérieure à celle proposée par SARA (1965) 1450 kg/mm^2 pour la phase alpha W_2C .

Le diffractogramme de la figure 7.4. montre que l'alpha-tungstène est également présent. Le calcul des aires des pics de diffraction qui conduit à une estimation de la proportion atomique des phases présentes attribuerait 82% au W_2C et 18% à l'alpha-tungstène.

Dans cette famille de compositions nous avons également exploré des refroidissements lents.

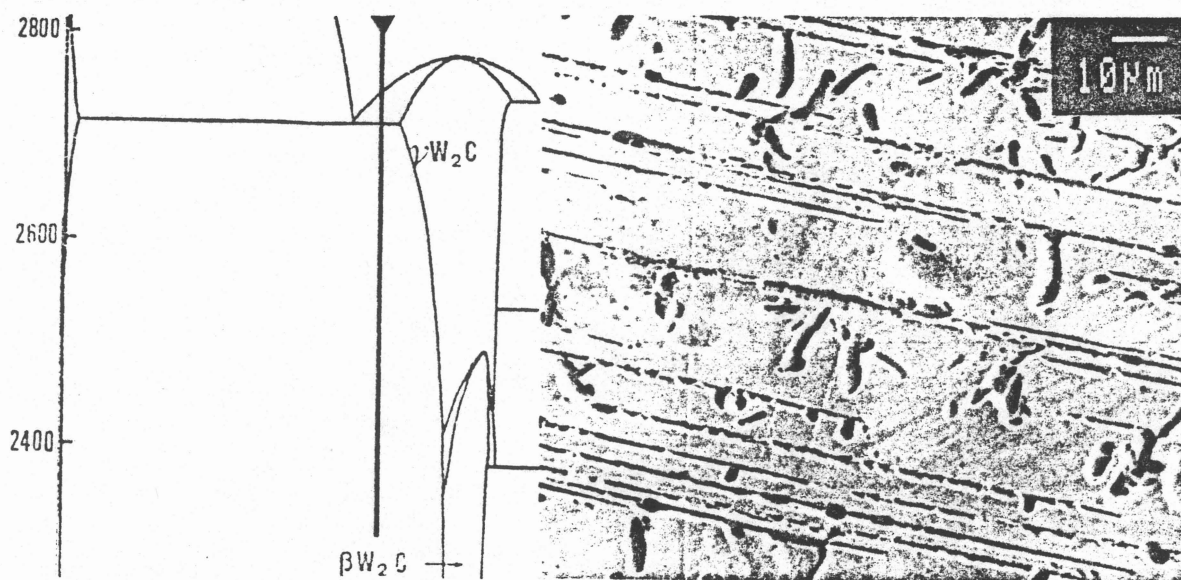


Figure 7.5. Micrographie électronique d'un alliage contenant 24,3 atomes % de carbone refroidi lentement (0,5 K/s).

La figure 7.5. représente la micrographie d'un alliage contenant 24,3 atomes % de carbone. L'échantillon a été refroidi lentement dans le creuset froid en diminuant progressivement la puissance (0,5 K/s). Nous observons des plaques de bêta W_2C primaires. Ces plaques se sont formées lors de la solidification, puis se sont craquelées au cours du refroidissement, comme en témoignent les fissures observées. L'espacement entre les plaques est irrégulier, il varie entre 2 et 16 microns. Les espacements entre les plaques contiennent la phase alpha-tungstène expulsée. La micrographie ne révèle que son emplacement car elle a disparu lors de l'attaque. La microdureté de cet échantillon se situe aux alentours de $1260 \pm 40 \text{ kg/mm}^2$.

La figure 7.6. représente la micrographie d'un échantillon contenant 30,3 atomes % de carbone.

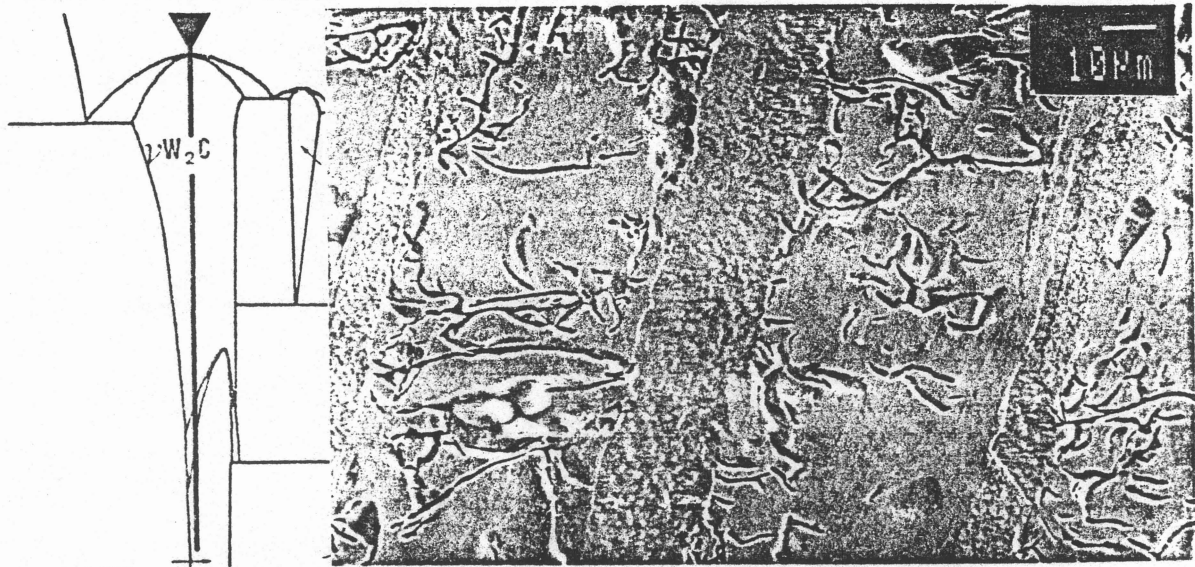


Figure 7.6. Micrographie électronique d'un échantillon contenant 30,3 atomes % de carbone et refroidi lentement

Nous sommes pratiquement à la composition congruente. Cet échantillon a été refroidi à 0,5 K/s environ dans le creuset. L'échantillon est formé de gros grains. Chacun des grains est lui-même constitué d'un assemblage de plaques épaisses. Les plus grosses dépassent 40 microns de largeur. Elles présentent des craquelures. Ce sont des plaques de bêta W_2C primaires. Les craquelures sont dues au refroidissement. Entre les plaques de bêta W_2C se trouvent des zones plus fines (5 à 20 microns) qui sont l'alpha-tungstène. L'estimation à partir des aires des pics de diffraction des rayons X indique 87 % de W_2C et 13 % d'alpha-tungstène (proportions atomiques). La microdureté des plaques de W_2C vaut $1600 \pm 200 \text{ kg/mm}^2$. Cette valeur est plus élevée que la valeur concernant la composition précédente. Dans les deux cas, la phase de W_2C est très craquelée. Cette caractéristique contribue à affaiblir la dureté car les fissures offrent une relaxation aux contraintes. Cependant dans le premier cas (1260 kg/mm^2) la mesure a été effectuée sur plusieurs plaques de bêta W_2C et d'alpha W . La valeur mesurée est très proche de la valeur calculée en tenant compte de la proportion des phases ; il n'y a pas d'effet de durcissement structural dans ce cas. La différence de microdureté entre un échantillon refroidi très lentement, 0,5K/s (1260 à 1600 kg/mm^2) et un échantillon pulvérisé sur le rouleau, 380 K/s (2290 kg/mm^2) s'explique par la différence de périodicité entre les phases bêta W_2C et alpha W (10 à 40 microns dans le premier cas, moins de 1 micron dans le second).

3 - 4 - FAMILLE D, 33 à 37 ATOMES % DE CARBONE

Les échantillons de cette famille présentent des morphologies très différentes et caractéristiques. Elles forment des triangles équilatéraux dans certains plans (figure 7.7. droite). La figure 7.7. représente des micrographies d'un échantillon contenant 33,7 atomes % de carbone. La partie gauche de la figure est un agrandissement de la zone encadrée sur la partie droite. L'analyse de cet échantillon aux rayons X indique qu'il ne contient pas la phase cubique alpha WC_{1-x} .

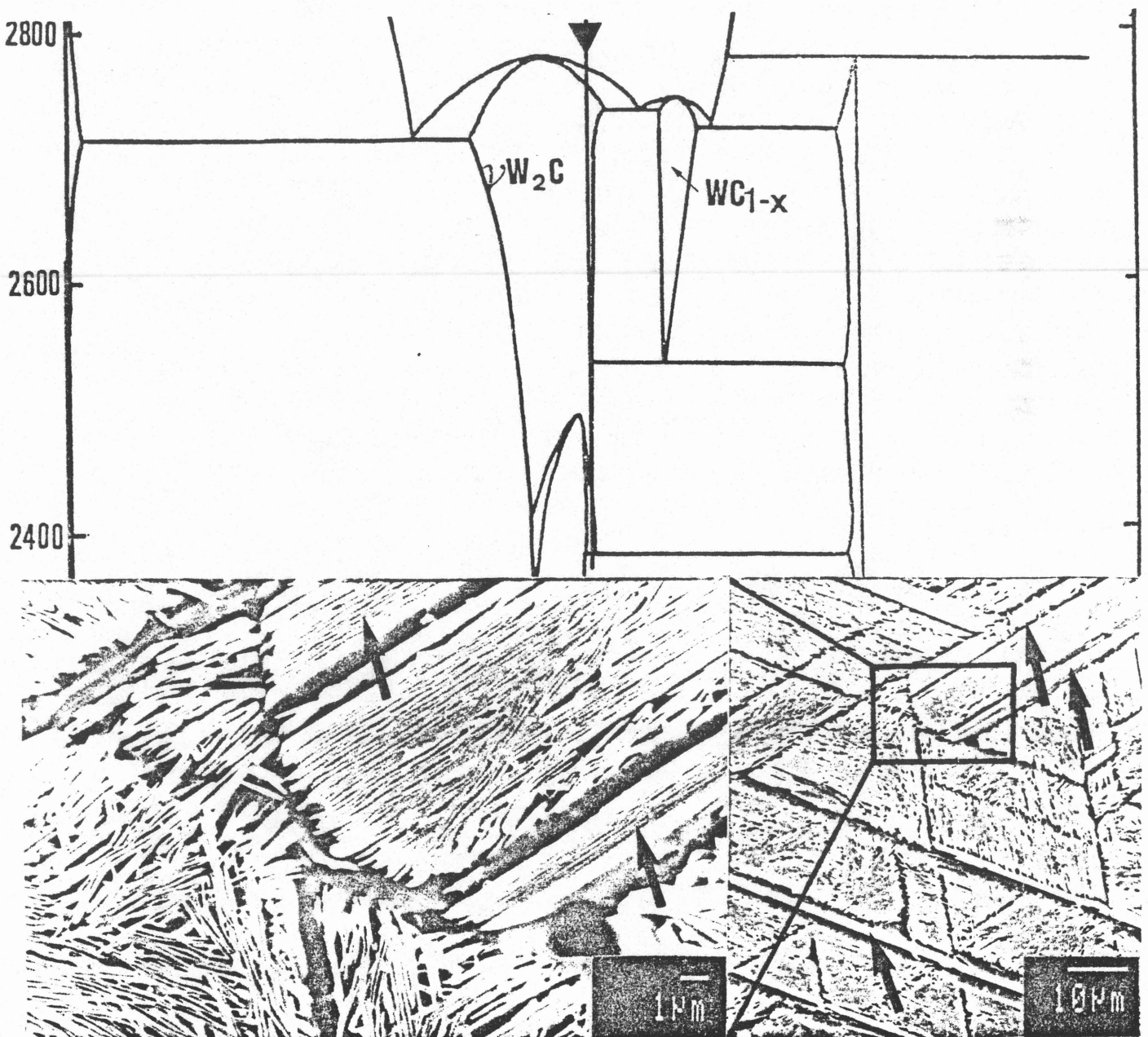


Figure 7.7. Micrographies d'une sphérule contenant 33,7 atomes % de carbone.

L'estimation à partir des aires des pics de diffraction aux rayons X indique que cet échantillon contient 17% de WC hexagonal. Nous pouvons imaginer que la structure s'est faite selon une succession d'étapes.

La première est la solidification de la phase W_2C .

La seconde étape est l'expulsion de la phase cubique alpha WC_{1-x} au dessus de 2530°C à cause de la diminution de la solubilité de W_2C . Cette expulsion donne lieu à la formation des lattes observées sur les micrographies (fines barres transversales indiquées par les flèches sur la figure 7.7.) La phase cubique alpha WC_{1-x} apparaît selon des orientations particulières, peu nombreuses. Nous obtenons un réseau d'aiguilles très fines (1 ou 2 microns de largeur) et cependant très allongées. Certaines aiguilles traversent la sphérule de part en part. Cette structure aciculaire caractéristique est dite de WIDMANSTÄTTEN.

La troisième étape est la décomposition eutectoïde du carbure cubique WC_{1-x} dans les lattes. L'agrandissement (figure 7.7. gauche) montre que chacune des lattes forme un feuilleté de W_2C et de WC hexagonal. L'espacement de ce feuilleté ne dépasse pas 0,1 micron. Cette transformation eutectoïde est très rapide. Un refroidissement à plus de 500 K/s ne suffit pas à l'arrêter complètement (RUDY, 1966). Nous pouvons penser que la faible proportion de alpha WC_{1-x} cubique présente subit la transformation eutectoïde complète au cours de la pulvérisation.

La quatrième étape est la décomposition eutectoïde du gamma W_2C à 2380°C (intérieur du triangle, figure 7.7. gauche)
 $\text{gamma } W_2C \rightleftharpoons \text{bêta } W_2C + \text{WC hexagonal.}$

Il se forme du WC hexagonal. L'espacement est légèrement plus grand que celui correspondant à la transformation eutectoïde de la phase alpha WC_{1-x}

La micrographie de la figure 7.8. concerne un échantillon de composition eutectique (W_2C-WC_{1-x}). Cette image révèle une structure eutectique irrégulière quoique assez fine. L'épaisseur moyenne des fibres enchevêtrées est de l'ordre de 0,5 microns. L'analyse aux rayons X ne révèle aucune trace de la phase cubique WC_{1-x} .

Quelques particules plus grossières peuvent être identifiées comme du αWC_{1-x} non transformé (flèche sur la figure 7.8.).

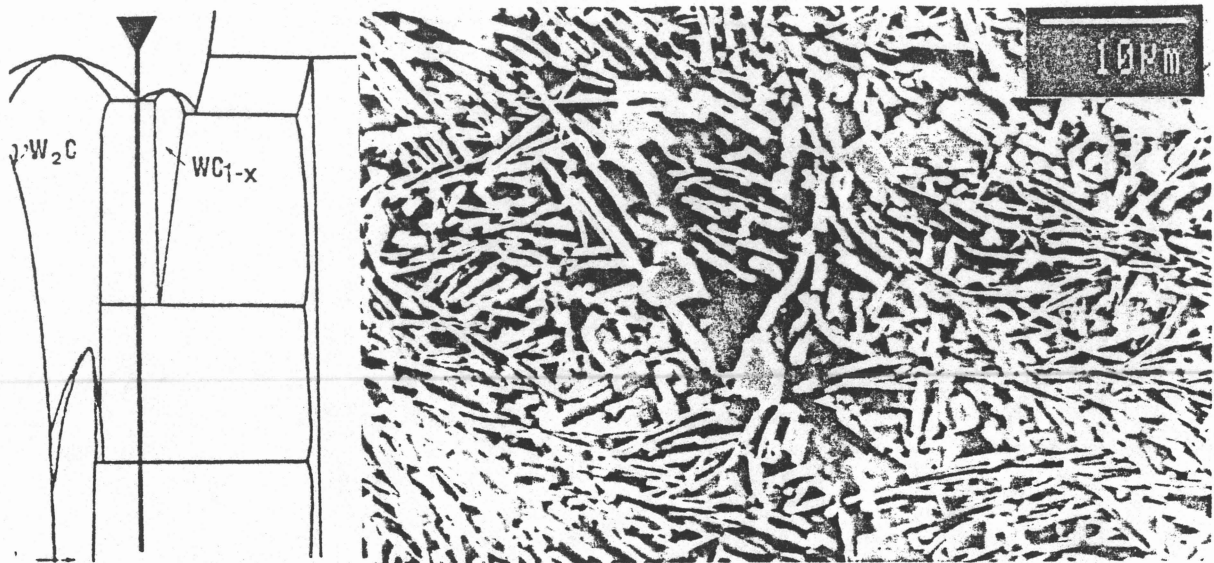


Figure 7.8. Micrographie électronique d'un alliage contenant 36,5 atomes % de carbone.

La microdureté de cette composition est de $2270 \pm 30 \text{ kg/mm}^2$; valeur très voisine de la précédente.

3 - 5 - FAMILLE E, 37 à 40 ATOMES % DE CARBONE

Les limites de compositions de cette famille sont celles où nous avons pu détecter la présence de la phase cubique alpha WC_{1-x} dans les produits pulvérisés. En effet, dès 37 atomes % de carbone nous voyons apparaître les pics de cette phase sur les diagrammes de diffractions des rayons X (Figure 7.9.).

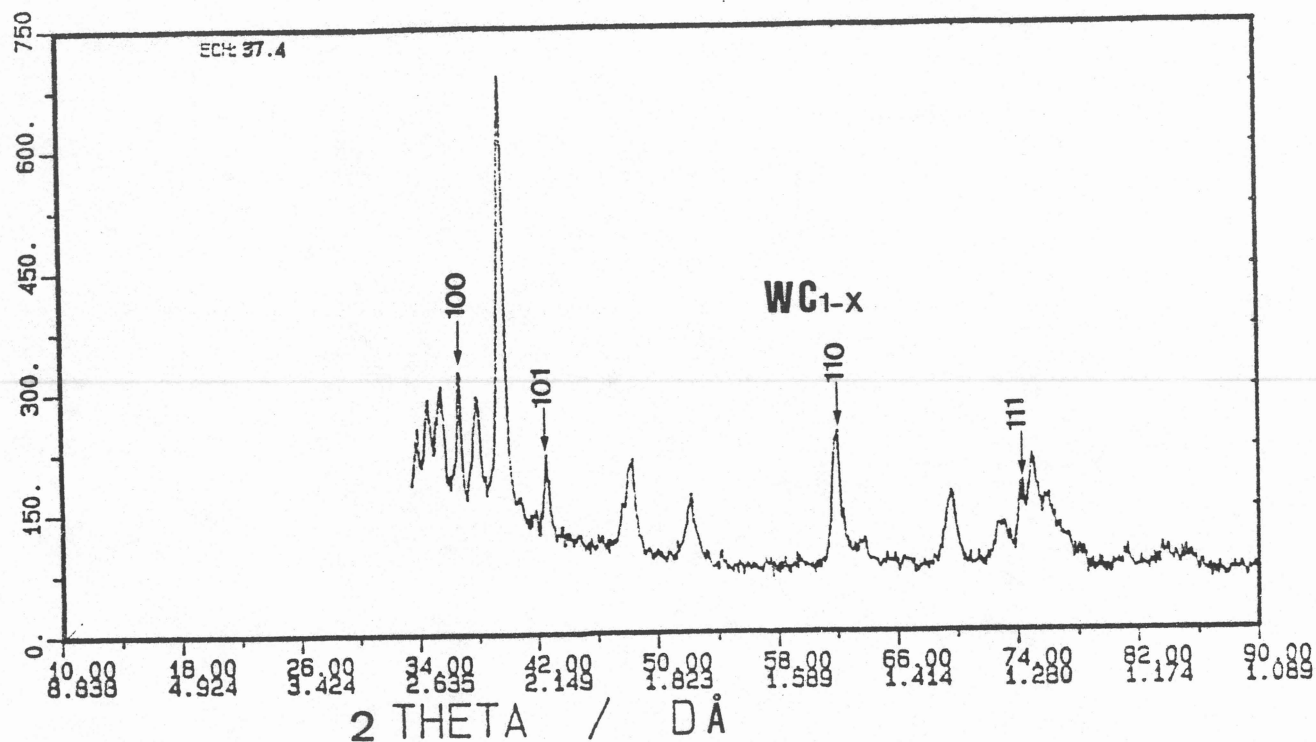


Figure 7.9. Diffractogramme d'une sphérule contenant 37,4 atomes % de carbone. Les flèches indiquent les raies de αWC_{1-x} , cubique à faces centrées.

L'estimation des proportions des phases à partir des aires des pics est la suivante :

40 % W_2C , 32 % WC_{1-x} et 28 % WC

Pour un échantillon contenant 39,6 atomes % de carbone le pourcentage d'aire de pics de WC_{1-x} diminue et vaut 10 % environ tandis que la proportion concernant le W_2C atteint 65 %.

La figure 7.10. représente la micrographie d'un alliage contenant 39,6 atomes % de carbone

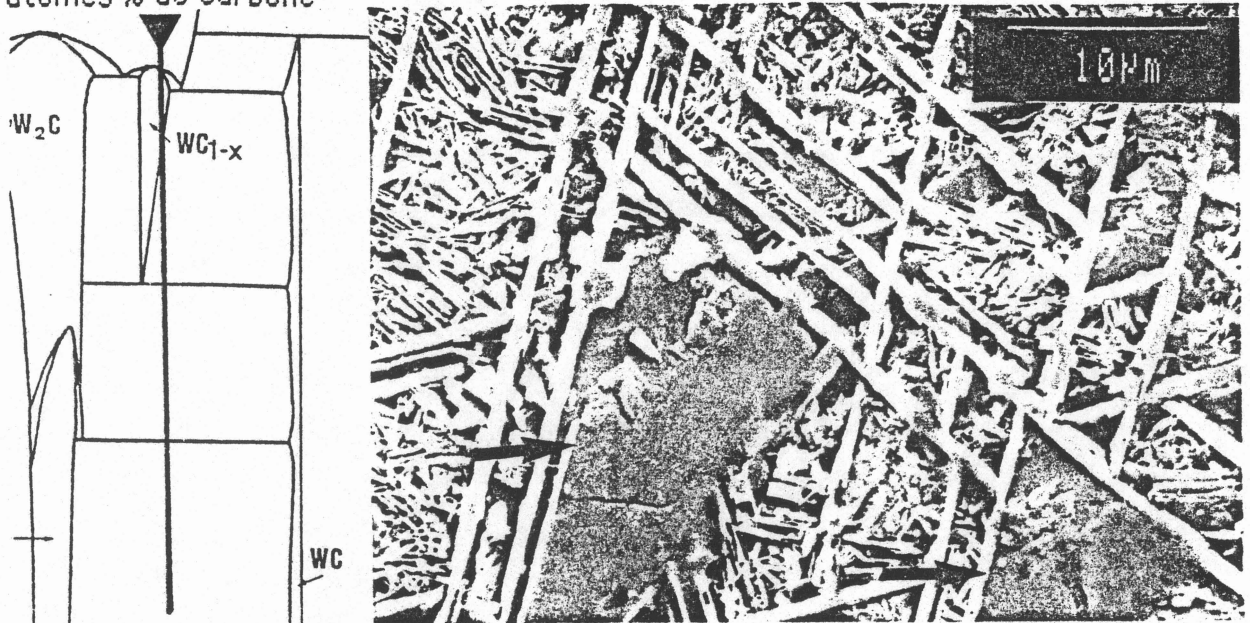


Figure 7.10. Micrographie électronique d'un échantillon contenant 39,6 atomes % de carbone.

Nous observons au centre de la micrographie des amas relativement gros (10 microns). Il s'agit de la phase cubique alpha WC_{1-x} non décomposée, nous l'identifions aux rayons X. L'enchevêtrement des lattes très minces qui forment des angles à 60° est sans doute le WC hexagonal. Ces lattes constituent une structure de WIDMANSTÄTTEN très régulière, comparable à celle que nous avons observée précédemment pour le carbure cubique WC_{1-x} (Figure 7.7.). La largeur des lattes vaut 1 à 1,5 microns.

Entre les lattes la structure est arrangée en feuillets moins plans. Les enchevêtrement sont courbés. Cela correspond à une transformation déjà rencontrée (Figure 7.7.). C'est vraisemblablement la décomposition eutectoïde du WC_{1-x} cubique en W_2C hexagonal secondaire. L'échelle de cette structure est inférieure à 0,5 microns. La microdureté d'un échantillon contenant 39,6 atomes % de carbone vaut $3000 \pm 500 \text{ kg/mm}^2$ en moyenne. Elle est très dispersée. Elle atteint même 4120 kg/mm^2 . C'est sans doute la présence de la phase cubique WC_{1-x} plus ou moins décomposée qui donne cette valeur extrême de microdureté.

3 - 6 - FAMILLE F, 40 à 42 ATOMES % DE CARBONE

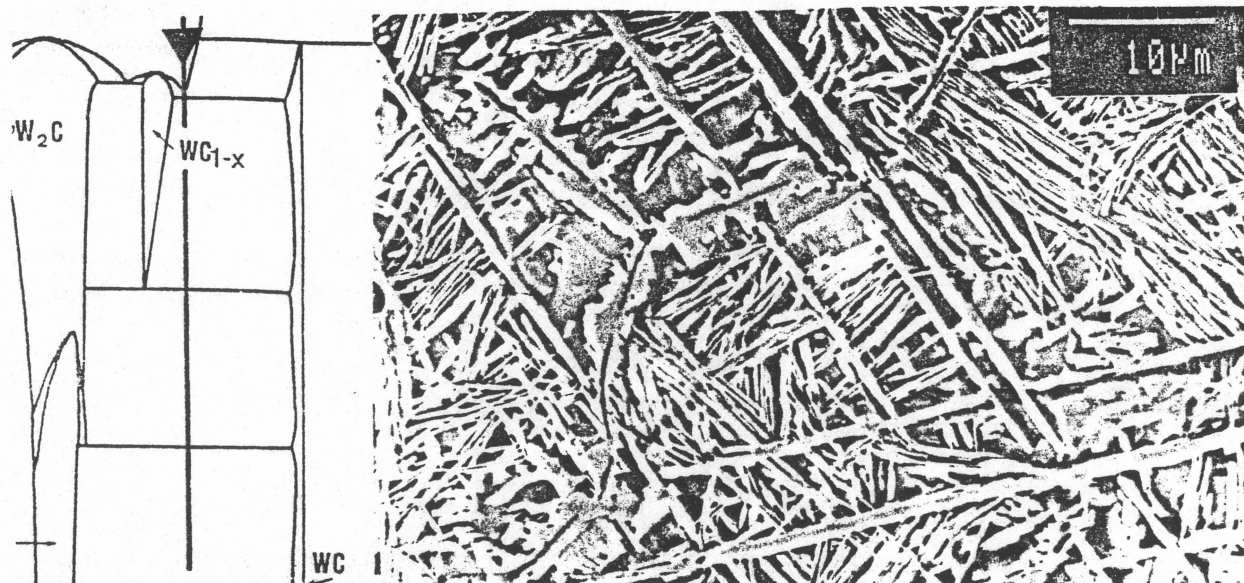


Figure 7.11. Micrographie électronique d'un échantillon contenant 41 atomes % de carbone.

Il est difficile de pulvériser des alliages homogènes contenant plus de 42 atomes % de carbone. La figure 7.11. représente la micrographie d'un alliage de composition eutectique ($WC_{1-x} - WC$). Nous n'observons pas de structure eutectique typique comme sur la figure 7.8. Nous observons quelques amas de symétrie ternaire qui sont très probablement du WC hexagonal primaire. Par ailleurs la matrice cubique expulse des lattes de WC dont l'allure est nettement moins régulières que les lattes de la phase alpha WC_{1-x} correspondant à l'échantillon de la famille D (Figure 7.7.). Puis la matrice subit la décomposition eutectoïde donnant une microstructure dont l'échelle varie entre 0,8 et 1,1 microns (très voisine de celle de la figure 7.7.). La présence des carbures primaires WC hexagonaux très peu nombreux semble indiquer la relative difficulté de germinations de cette phase par rapport à la phase cubique alpha WC_{1-x} .

La diffraction d'une poudre de cette composition aux rayons X indique qu'il n'existe plus de WC_{1-x} et environ 43 % de WC hexagonal.

La dureté de cette composition redescend à $2190 \pm 20 \text{ kg/mm}^2$, valeur qui est représentative du W_2C (présent à 57 % d'après les estimations faites à partir des aires des pics de diffraction).

3 - 7 - BILAN DE L'ANALYSE DE STRUCTURES METALLURGIQUES

Les principaux résultats de l'analyse des structures métallurgiques des produits fondus sont résumés dans le tableau 7.2.

famille	composition	phases détectées aux rayons X	figure	micro structure	microdureté VICKERS (300g) kg/mm ²
	atomes % carbone				
(A)	0.79		7.1	dendrites grossières d'alpha W	510 +/- 60
(B)	21.9		7.2	cellules eutectiques alpha W dans matrice W ₂ C	1440 +/- 30
(C)	24.3*	alpha W, W ₂ C	7.5	plaques W ₂ C grossières	1260 +/- 40
(C)	25.3		7.3	dendrites W ₂ C	2290 +/- 90
(C)	30.3*		7.6	plaques W ₂ C dendritiques grossières	1600 +/- 200
(D)	33.7	W ₂ C, WC	7.7	décomposition Widmanstätten des lattes WC et eutectoïde du WC _{1-x}	2210 +/- 200
(D)	36.5	W ₂ C, WC	7.8	eutectique, particules de WC _{1-x} non décomposées	2270 +/- 30
(E)	39.6	W ₂ C, WC WC (1-x)	7.10	matrice eutectique et lattes de WC avec particules de WC _{1-x} non décomposées	3000 +/- 500
(F)	41	W ₂ C, WC	7.11	lattes de WC dans matrice eutectoïde particules de WC non décomposées	2190 +/- 20

Tableau 7.2. Principales compositions étudiées et structures métallurgiques. (*Echantillons ayant subi un refroidissement lent 0,5 K/s)

4 - DISCUSSION

4 - 1 - MACROSTRUCTURE

Le procédé de fusion et de pulvérisation a une influence marquante sur les propriétés métallurgiques du produit final. Les structures métallurgiques des produits obtenus sont très fines. La plupart des alliages ont un aspect aciculaire très enchevêtré comme le montre par exemple la figure 7.10.

La plupart des transformations en phase solide sont des réactions rapides puisqu'elles s'effectuent malgré la vitesse de refroidissement élevée. Cependant la structure obtenue reste très fine. Les phases croissent sous formes de plaques de faible épaisseur (quelques microns au maximum).

Le procédé de pulvérisation permet la solidification d'alliages sans joint de grains. La pulvérisation correspond à la rupture de la goutte suivant le liquide entre les grains formés lors de la première étape de chute. Après la pulvérisation, la germination est terminée et il n'apparaît plus de grains. Les alliages de la famille C (22 à 33 atomes % de carbone) constituent une exception. Cette famille englobe le domaine d'homogénéité de la phase gamma W_2C à haute température. Pour cette famille de compositions, l'intervalle de solidification extrapolé est plus important. Au moment de la pulvérisation, la fraction solidifiée de la goutte est certainement moins importante que pour d'autres familles. Après la pulvérisation, le mélange garde une proportion de liquide plus forte. La germination se poursuit à l'intérieur des sphérules. Cela explique que les sphérules obtenues pour cette famille présentent plusieurs grains. Cette hypothèse est confortée par les calculs effectués au chapitre 6. Les temps de solidification calculés sont plus importants pour cette famille (tableau 6.2.). Dans ce cas, l'hypothèse d'une solidification dendritique séparée convient, même en dehors du domaine d'homogénéité de la phase W_2C . Nous observons par exemple, sur la figure 7.3. gauche de fines dendrites de W_2C .

4 - 2 - PARAMETRE DE MAILLE DU W_2C

Nous regroupons dans le tableau 7.3. les observations concernant les paramètres de maille de la phase W_2C où les atomes de tungstène forment un réseau hexagonal compact.

composition (atomes % carbone)	préparation	phases (RX)	refroidissement (K/s)	a (nm)	c (nm)	référence
25,3	fusion	bêta W_2C et alpha W	380	29,75	46,95	nos observations
30,3			0,5	29,89	47,19	
33,5	et pulvérisation	bêta W_2C et WC	380	29,93	47,25	
33,7			380	30,01	47,39	
33,9			380	29,95	47,27	
34,9			380	29,93	47,25	
37			380	29,93	47,25	
37,4		alpha W, bêta W_2C et alpha WC_{1-x}	380	29,96	47,29	
33	fusion à l'arc recuit 2100°C	gamma W_2C	environ 400 (trempe étain)	30,01	47,28	RUDY (1966)
29,2		bêta W_2C		29,85	47,17	
33	recuit 2400°C	bêta W_2C		30,01	47,22	
30,8	recuit 1650°C	bêta W_2C	2	29,937	47,2320	HÄRSTA (1978)
30,1	recuit 1650°C	bêta W_2C	2	29,9926	47,2406	
33	recuit 2400°C	bêta W_2C	environ 400 (trempe étain)	29,42	47,21	YVON (1968)
31	fondue à l'arc	bêta W_2C	150	29,9121	42,164	LONNEBERG (1986)
33	recuit 900°C	alpha W_2C		29,8	47,1	MORTON (1972)
33		alpha W_2C		29,9704 (9)	47,279 (3)	Mat. Bur. Stand. (1994)

Tableau 7.3. Evolution des paramètres de maille de la phase W_2C en fonction de la composition en carbone et la vitesse de refroidissement.

Les comparaisons des valeurs obtenues dans différentes configurations montrent deux évolutions.

1 - Les paramètres de maille diminuent lorsque la concentration en carbone diminue. Dans le domaine de stabilité, RUDY (1969) montre que les paramètres de mailles décroissent linéairement en fonction de la concentration en carbone entre 29,2 et 33 atomes % de carbone conformément à la loi de VEGARD classique.

2 - Les vitesses de refroidissement élevées tendent à stabiliser la forme haute température désordonnée gamma W_2C . Les paramètres de maille de la phase gamma W_2C sont les plus élevés. Dans cette phase le carbone est réparti au hasard sur la moitié des sites octaédriques (voir Chapitre 1).

Pour la majorité des échantillons, les deux effets sont combinés et ne permettent pas de conclure directement. Cependant, pour l'échantillon contenant 25,3 atomes % de carbone et refroidi rapidement, le premier effet est prédominant. Les paramètres de maille obtenus sont inférieurs à ceux donnés par une extrapolation des résultats de RUDY (1969) à cette composition. Il est vraisemblable que nous parvenons, grâce à la vitesse de refroidissement élevée, à solidifier une forme métastable du W_2C pauvre en carbone. En effet à cette composition (24,3 atomes % de carbone) le diagramme de phases prévoit une cristallisation eutectique à 2710°C. Dans les produits de pulvérisation nous observons plutôt des plaques dendritiques de bêta W_2C (Figure 7.3.). Tout se passe comme si l'alliage se solidifiait selon une courbe de solidus prolongée en dessous de la température eutectique. Les calculs de solidification et de maturation (Chapitre 6) ont été faits selon cette hypothèse (Tableau 6.2.). Les résultats du calcul sont en bon accord avec les observations micrographiques (Tableau 6.3.). La solidification d'une forme métastable de W_2C pauvre en carbone explique la diminution importante des paramètres de maille.

Pour d'autres compositions, c'est l'effet de la vitesse qui joue le rôle principal. L'échantillon contenant 30,3 atomes % de carbone et refroidi lentement (0,5 K/s) présente par exemple une anomalie sur les paramètres de maille. Nous mesurons des valeurs très faibles. Cela laisse penser que l'échantillon contient la phase ordonnée basse température alpha W_2C conformément aux résultats de MORTON (1972) qui mesure des paramètres plus faibles encore pour cette phase (Tableau 7.3.).

Cependant les valeurs retenues par le National Bureau of Standards (1984) sont plus élevées que celle que nous obtenons (Tableau 7.3.) Le défaut de carbone explique peut-être la différence dans ce cas.

La comparaison effectuée pour des alliages de la famille C (22 à 33 atomes % de carbone) entre un alliage pulvérisé sur le rouleau et des alliages refroidis lentement montre que le refroidissement affecte également la dureté du produit final. L'allure des micrographies reste la même (Figures 7.3, 7.5, 7.6). La largeur des plaques devient plus faible dans le cas de la pulvérisation. La finesse de la structure est responsable de l'accroissement de microdureté. En effet, la mesure de la microdureté traduit l'aptitude du matériau à s'opposer aux déplacements de ses dislocations. Dans une structure feuilletée comme celles que nous obtenons, l'alternance de couches successives avec des caractéristiques mécaniques différentes conduit à un état de contraintes internes moins favorable au déplacement des dislocations. Cet effet est d'autant plus sensible que l'épaisseur des lamelles qui forment la structure est plus fine.

Cependant la finesse de la structure métallurgique ne suffit pas à expliquer toutes les différences de microdureté. Nous devons admettre que la présence de la phase désordonnée gamma W_2C , sous une forme métastable ou non, intervient dans la microdureté du produit. Cette remarque prolonge nos observations sur les variations des paramètres de maille de la phase W_2C .

4 - 3 - EUTECTIQUE

Nous avons observé des morphologies eutectiques en cellules très caractéristiques (Figure 7.2.) pour la composition 21,9 atomes % de carbone correspondant à l'équilibre indiqué par RUDY (1969) :

liquide (22 atomes % C) \rightleftharpoons alpha W + gamma W_2C

Nous observons également une autre morphologie eutectique caractéristique quoique très irrégulière (Figure 7.8.) pour 36,5 atomes % de carbone. Elle correspond à l'équilibre indiqué par RUDY (1969) :

liquide (36,5 atomes % C) \rightleftharpoons gamma W_2C + alpha WC_{1-x}

Tandis que pour la composition 41 atomes % de carbone (Figure 7.11.) nous n'observons pas la structure correspondant à l'équilibre proposé par RUDY (1969) :

liquide (41 atomes % C) \rightleftharpoons alpha WC_{1-x} + WC

Les calculs menés par GUSTAFSON (1986) montrent que cette transformation est moins marquée que ne le prévoit RUDY (1969). Les courbes de liquidus et de solidus de la phase alpha WC_{1-x} sont très aplaties. Les pentes faibles expliquent peut-être la difficulté à observer la transformation eutectique. Nos calculs de solidification indiquent (Tableau 5.3.) que l'hypothèse de la solidification dendritique de la phase alpha WC_{1-x} n'est pas irréaliste pour cette composition. La solidification et le grossissement de dendrites séparées de alpha WC_{1-x} semblent dans ce cas plus faciles à réaliser que la solidification eutectique couplée de la phase cubique alpha WC_{1-x} et de la phase hexagonale WC.

4 - 4 - PHASE CUBIQUE ALPHA WC_{1-x}

Nous avons identifié la présence d'une phase de structure cubique à faces centrées qui correspond à alpha WC_{1-x} . Nous l'observons dans un domaine (37 à 40 atomes % de carbone) légèrement plus large que celui proposé par RUDY (1969) (37,2 à 39,8 atomes % de carbone). Il est possible que le refroidissement rapide permette de solidifier des formes métastables légèrement sursaturées de la phase cubique alpha WC_{1-x} .

Au dessous de 37 atomes % de carbone l'hypothèse d'une solidification dendritique séparée ne convient pas (Tableau 6.3.). La composition 36,5 atomes % de carbone présente une structure eutectique (Figure 7.6.) conforme aux prévisions du diagramme de phases. Au delà de 40 atomes % de carbone le calcul basé sur l'hypothèse d'une solidification dendritique de la phase congruente alpha WC_{1-x} donne des résultats plus satisfaisants (Tableau 6.3.) mais pas confirmé par l'allure des micrographies (Figure 7.11.) En effet dans ce cas, la décomposition eutectoïde de la phase alpha WC_{1-x} est presque complète et nous n'observons que son résultat (enchevêtrement d'aiguilles de bêta W_2C et de WC).

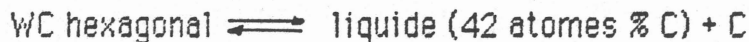
Le refroidissement rapide donne les structures fines que nous avons observées et qui contribuent pour une part à conférer une dureté élevée au produit. Cependant la possibilité de figer une phase métastable permet un accroissement spectaculaire de dureté. La dureté des compositions pulvérisées des familles C, D et F est de l'ordre de 2200 kg/mm². Pour les compositions pulvérisées de la famille E (37 à 40 atomes % de carbone) la dureté croît jusqu'à 3000 kg/mm² certainement grâce à la présence de la phase alpha WC_{1-x} .

4 - 5 - ALLIAGES RICHES EN CARBONE

Les échantillons contenant plus de 42 atomes % de carbone fondent en donnant après solidification un produit contenant 42 atomes % de carbone au plus. L'excès de carbone est d'ailleurs rejeté en surface et est facilement observable.

Les alliages contenant plus de 42 atomes % ont un intervalle de solidification plus important. Cela explique qu'il est difficile de les pulvériser sous forme de sphérules. En effet le produit coule sous une forme pâteuse qui correspond sans doute à un état solide-liquide. Le résultat de la pulvérisation est formé de particules aplaties ou allongées entourées d'une pellicule de carbone.

Ces observations concordent avec la décomposition péritectique du WC hexagonal proposée par SARA (1965) à 2785°C et par RUDY (1969) à 2776°C :



L'existence de la décomposition du WC hexagonal à haute température et nos observations sur les alliages riches en carbone (composition supérieure à 42 atomes \% de carbone) nous amènent à remettre en cause l'exploitation de certains thermogrammes proposée par SARA (1965) fig. (7.12.)

En effet, pour un échantillon contenant 50 atomes \% de carbone la température du liquidus n'a pas été atteinte à la fin du cycle de chauffage.

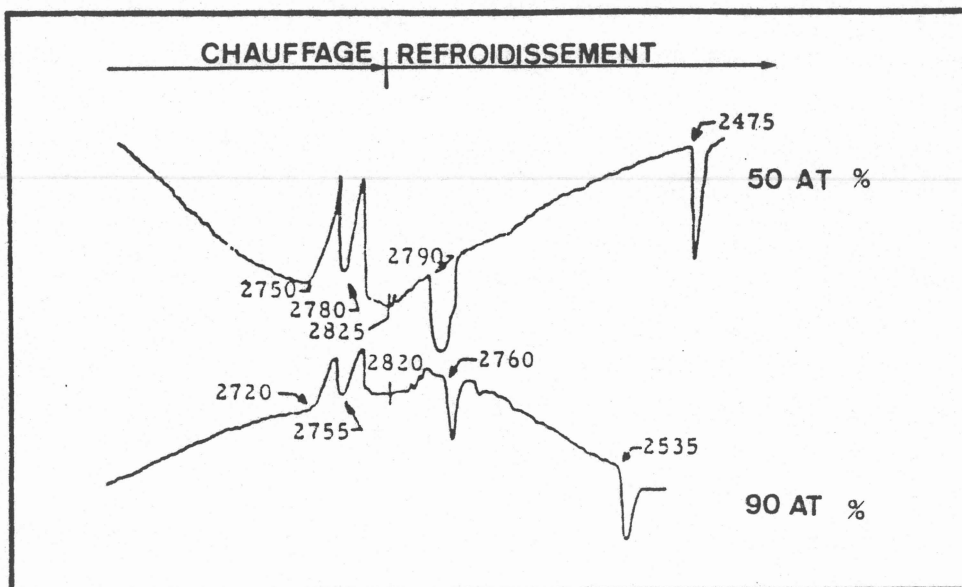


Figure 7.12. Thermogrammes d'alliages carbone tungstène d'après SARA (1965).

L'alliage est porté à 2825°C au maximum. A cette température l'alliage n'est pas homogène. Nous pouvons penser que la composition en carbone du liquide est inférieure à 50 atomes \%.

Les transformations décelées sont certainement d'une part l'équilibre eutectique WC alpha WC_{1-x} à 2750°C et d'autre part la décomposition péritectique du WC à 2780°C.

Au refroidissement nous retrouvons la transformation péritectique à 2790°C. La formation de l'eutectique $\alpha \text{WC}_{1-x} - \text{WC}$ n'apparaît pas au refroidissement. La transformation à 2745°C est probablement la décomposition péritectoïde $\gamma \text{W}_2\text{C} \rightleftharpoons \text{WC} + \beta \text{W}_2\text{C}$.

Le thermogramme de l'échantillon contenant 90 % de carbone peut être interprété de la même manière. Ainsi la transformation péritectoïde $\text{WC} \rightleftharpoons \alpha \text{WC}_{1-x} + \text{C}$ à 2755°C peut être remise en cause.

5 - CONCLUSIONS

Hormis quelques détails, l'analyse des structures métallurgiques reste assez proche de celles proposées par SARA (1965) et RUDY (1969).

L'observation des structures métallurgiques souligne l'intérêt du procédé de fusion et de pulvérisation principalement pour trois raisons :

1 - Grâce à la fusion en creuset froid nous ne sommes plus tributaires de la composition en carbone. Or la composition en carbone est le paramètre qui a la plus grande influence sur la structure métallurgique et partant sur la dureté du produit final.

2 - Les fortes valeurs de dureté sont la conséquence de la finesse de la structure obtenue grâce à certaines transformations de phases très rapides et grâce aux vitesses de refroidissement élevées.

3 - Le procédé de pulvérisation permet de retenir les phases présentes à haute température et même dans certains cas des formes métastables qui conduisent à des duretés très élevées.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail poursuit deux objectifs complémentaires :

1 - Définir et réaliser une installation simple de fusion en creuset froid et de pulvérisation de carbure de tungstène.

2 - Analyser à partir de quelques observations, les mécanismes élémentaires du procédé pour optimiser à l'aide de calculs simples, le fonctionnement de l'installation et les qualités métallurgiques du produit.

Fusion :

La fusion s'opère sur un barreau extrudé à partir du mélange des poudres de carbone et de tungstène. La mesure de la résistivité électrique des barreaux permet de définir les conditions pour lesquelles ils deviennent compatibles avec le chauffage par induction. Les observations concernant l'évolution de la résistivité en fonction de la température nous ont conduits à introduire une étape de préfrittage des barreaux avant la fusion. L'optimisation du creuset froid s'est faite à partir de considérations électriques (fréquence) et surtout à partir de considérations géométriques (nombre de secteurs, épaisseur des fentes). Nous déterminons le positionnement des secteurs du creuset capable d'assurer une coulée régulière du métal liquide dont la densité et la température sont particulièrement élevées.

Pulvérisation :

La pulvérisation est effectuée sur un rouleau tournant. Cette méthode a l'avantage d'être simple de mise en oeuvre et économique. Elle permet de produire des particules sphériques de 1 mm. Grâce à la mesure de la tension superficielle du métal liquide à partir de photographies de la coulée et à la détermination du diamètre moyen des particules pulvérisées, nous évaluons la fraction de vitesse acquise par le métal liquide au cours de la pulvérisation. Cette information permet d'estimer l'allure de la trajectoire des particules et d'adapter en conséquence, l'enceinte de refroidissement. Nous déterminons par ailleurs les vitesses de refroidissement.

Solidification :

Tenant compte de la sensibilité du procédé à la hauteur de chute du métal liquide avant la pulvérisation, nous considérons que la solidification intervient au cours de cette étape.

Nous modélisons la solidification à l'échelle microscopique en supposant un transport par diffusion pure dans le liquide et en utilisant le critère de stabilité marginale.

En reliant ce calcul à un calcul de transfert thermique à l'échelle de la goutte, nous obtenons une évaluation de la vitesse de croissance. Les résultats montrent que nous sommes assez proches de la vitesse de stabilité absolue chimique. C'est à dire que la pulvérisation conduit presque à des conditions de solidification rapide. Par suite les tailles calculées pour les dendrites sont fines et les particules de seconde phase très dispersées. Les observations micrographiques ne démentent pas ce résultat. Elles soulignent l'intérêt de pouvoir faire varier la composition en carbone du mélange fondu grâce au creuset froid. L'influence de la vitesse du refroidissement est mise en évidence notamment par la finesse exceptionnelle de certaines structures observées. L'analyse des paramètres de maille montre que la pulvérisation fige certaines formes métastables des phases du système carbone tungstène. Nous décelons en outre dans certaines compositions la présence d'une phase qui habituellement se décompose à haute température. L'évolution de la microdureté des sphérules est analysée en fonction des compositions et à partir des micrographies. Les structures finement dispersées et la présence de la phase cubique alpha WC_{1-x} apportent un surcroît de dureté.

ANNEXE - 1 -

ESTIMATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

1 - SYSTEME CARBONE TUNGSTENE

Dans la conduction de la chaleur, on distingue habituellement la contribution des phonons et celle des électrons. Il est permis de supposer que les deux contributions existent dans le mélange carbone tungstène liquide, comme dans les carbures W_2C et WC qui ont par ailleurs une conductivité électrique comparable à celle d'un métal (voir les courbes de résistivité électrique chapitre 3). Une estimation fondée sur les propriétés respectives des éléments tungstène et carbone n'aurait pas de sens à cause de l'état de liaison tout à fait particulier au carbone.

C'est pourquoi nous proposons une estimation des propriétés du mélange liquide fondée sur celles du mélange solide correspondant. Il aurait été souhaitable de faire une interpolation à partir des carbures eux-mêmes. Mais l'hémi-carbure de tungstène a été peu étudié en raison de la difficulté de l'obtenir très pur. Les données le concernant font défaut.

Nos estimations sont basées sur les propriétés respectives du mélange W et WC .

Nous considérons un alliage contenant 39 atomes % de carbone à sa température de fusion soit $2747^\circ C$ ou $3020 K$.

Conductivité thermique

Pour le tungstène une extrapolation à partir du METALS HANDECOCK (1979) donne $k_W = 90,6 W/(mK)$.

Pour WC une extrapolation à partir des valeurs de PASTOR (1979) donne $k_{WC} = 56,5 W/(mK)$

nous adoptons pour le mélange $k_a = (39/50) 56,5 + (11/50) 90,6 = 64 W/(mK)$

Chaleur massique

La valeur calculée (HOCH, 1969) donne à $3020 K$

$C_p W = 227 J/(kg.K)$

LEVINSON (1964) propose une valeur calculée pour WC 0,99 voisine de $331 J/(kg.K)$

nous prenons pour le mélange

$C_p = (39/50) 331 + (11/50) (227) = 308 J/(kg.K)$

Masse spécifique

Pour estimer la masse volumique du mélange nous faisons une interpolation entre celle de WC $15,6 g/cm^3$ et celle de W_2C $17,2 g/cm^3$. Nous obtenons $16,7 g/cm^3$ pour le mélange à 39 atomes % de carbone.

La variation de volume entre la température ambiante et $3020 K$ est calculée à partir de la dilatation thermique linéaire de WC .

Une extrapolation des données proposées par CHANG (1967) donne $11.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 3020 K.

$$\Delta V/V = 3 \times 11.10^{-6} (3020) + 0,025 = 12,5 \%$$

Nous avons ajouté 2,5 % pour la fusion (ALLEN, 1963).

La valeur de la masse spécifique du mélange à 3020 K vaut ainsi $16,7 (1-0,125) = 14,6 \text{ g/cm}^3$.

Diffusivité thermique

La diffusivité thermique vaut ainsi :

$$\alpha = k_a / (\rho \cdot C_p) = 1,4.10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

Emissivité

L'émissivité du mélange à sa température de fusion est prise égale à celle du WC. Nous prenons la valeur proposée par PASTOR (1979) $\epsilon = 0,3$.

Chaleur latente de fusion

La chaleur latente de fusion du mélange est évaluée à partir de celle du tungstène pur (METALS HANDBOOK, 1979)

$$L_f W = 220 \text{ kJ/kg}$$

$$L_f WC \simeq L_f W T_f WC / T_f W = 180 \text{ kJ/kg}$$

Entropie de fusion volumique

L'entropie de fusion volumique vaut

$$SIV = \rho_{\text{mélange}} \cdot L_f WC / T_f WC = 8,82 \cdot 10^5 \text{ J/(m}^3 \cdot \text{K)}$$

Energie superficielle

Pour obtenir une valeur de l'énergie superficielle liquide-cristal nous utilisons l'expression proposée par EUSTATHO POULOS (1963) concernant les métaux purs.

$$\sigma_{LC} (\text{mJ/m}^2) = 0,065 \cdot L_f (\text{J/mol}) \cdot V_M (\text{cm}^3/\text{mol})^{-2/3}$$

Avec

$$V_M \simeq 196 / 14,6 = 13,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\sigma_{LC} \simeq 0,41 \text{ J/m}^2$$

Coefficient de GIBBS-THOMSON

Le coefficient de GIBBS-THOMSON du mélange vaut ainsi

$$GAM = \sigma_{LC} / SIV \simeq 5 \cdot 10^{-7} \text{ m.K}$$

Diffusivité chimique

Pour déterminer la diffusivité chimique des atomes dans le liquide nous ne considérons que les atomes de tungstène étant donné le caractère particulier des atomes de carbone. Nous prenons une valeur représentative des métaux liquides $D_1 = 5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

2 - AZOTE

Le calcul du refroidissement est effectué en considérant les parois de l'enceinte à 300K. Cela nous amène à déterminer les propriétés physiques de l'azote à la température moyenne $T = (3100 + 300)/2 = 1700\text{K}$.

Les propriétés sont extrapolées à partir des valeurs proposées par SACADURA (1978).

viscosité cinématique $\nu = 25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$

conductivité thermique $k_{aa} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ W}/(\text{mK})$

nombre de PRANDTL $Pr = 0,82$

masse spécifique $\rho_g = 0,24 \text{ kg}/\text{m}^3$

ANNEXE - 2 -

**FONCTION D'IVANTSOV ET
APPROXIMATIONS**

IVANTSOV (1947) propose une solution mathématique au problème de diffusion pour une dendrite ayant la forme d'un paraboloïde de révolution.

$$\Omega = I(P) \quad (A2.1.)$$

où Ω est la sursaturation chimique

$$\Omega = (C_L^* - C_0) / (C_L^* - C_S) = (C_L^* - C_0) / ((1-k)C_L^*) \quad (A2.2.)$$

avec

$$I(P) = P \cdot \exp(P) \cdot E_1(P) \quad (A2.3.)$$

où P est le nombre de PECLET chimique

$$\text{et } E_1(P) = \int_P^\infty \{ \exp(-z) / z \} dz \quad (A2.4.)$$

Pour effectuer les calculs numériques la fonction d'IVANTSOV est approchée par le développement suivant (KURZ et D. J. FISHER 1984)

pour $0 < P \leq 1$

$$I(P) = (a_0 + a_1 P + a_2 P^2 + a_3 P^3 + a_4 P^4 + a_5 P^5 - \ln(P)) \cdot P \cdot \exp(P) \quad (A2.5.)$$

où

$$a_0 = -0.57721566$$

$$a_2 = -0.24991055$$

$$a_4 = -0.00976004$$

$$a_1 = 0.99999193$$

$$a_3 = 0.05519968$$

$$a_5 = 0.00107857$$

et pour $1 \leq P \leq \infty$

$$I(P) \equiv P \exp(P) E_1(P) = \frac{P^4 + a_1 P^3 + a_2 P^2 + a_3 P + a_4}{P^4 + b_1 P^3 + b_2 P^2 + b_3 P + b_4} \quad (A2.6.)$$

où

$$a_1 = 8.5733287401$$

$$a_2 = 18.0590169730$$

$$a_3 = 8.6347608925$$

$$a_4 = 0.2677737343$$

$$b_1 = 9.5733223454$$

$$b_2 = 25.6329561486$$

$$b_3 = 21.0996530827$$

$$b_4 = 3.9584969228$$

ANNEXE - 3 -

**CROISSANCE A L'ECHELLE
DU GRAIN**

Nous développons le calcul proposé par RAPPAPAZ et THEVOZ (1987) pour rapprocher les évaluations du rayon de pointe de dendrite et de vitesse de croissance à celle des transferts de chaleurs à l'échelle macroscopique.

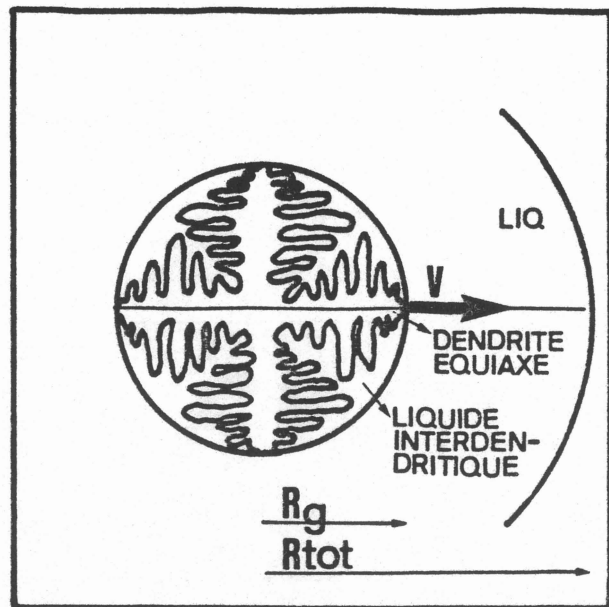


Figure (A3.1.) Croissance du grain équiaxe.

La dendrite équiaxe dont la pointe a un rayon de courbure R et une vitesse de croissance déterminée par le sous-refroidissement est inscrite dans un grain sphérique fictif de rayon R_g (Fig. A3.1.). Ce rayon croît avec la même vitesse que la pointe de la dendrite. Nous supposons que le soluté est uniformément réparti dans le liquide interdendritique à l'intérieur du grain. Sa concentration est celle de l'interface C_L^* . A l'extérieur du grain le soluté se répartit par diffusion radiale autour du grain. Nous supposons qu'il n'y a pas de rétrodiffusion dans la dendrite, c'est à dire que le profil de concentration de soluté n'évolue pas après la solidification.

Le profil de concentration en soluté peut être schématisé par la Figure (A3.2.) à l'aide d'une couche de diffusion d'épaisseur δ .

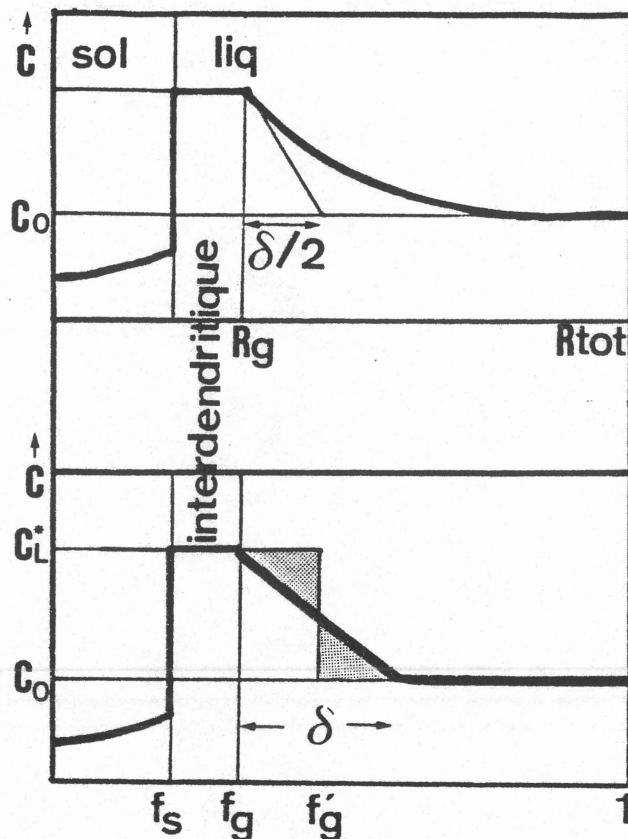


Figure A3.2. Profil de concentration dans un grain équiaxe en cours de solidification.

Nous cherchons à déterminer la fraction solide interne

f_l = volume de la dendrite / volume du grain

$f_l = \frac{\text{volume dendrite}}{\text{volume total}} \bigg/ \frac{\text{volume grain}}{\text{volume total}}$

$f_l = f_s / f_g$

(A3.1.)

f_s est la fraction solide réelle

f_g est la fraction de grain

Ecrivons la conservation du soluté sur un grain en cours de solidification. Remplaçons la couche de diffusion par un saut de concentration à une fraction de grain fictive f'_g (Figure A3.2.).

$$\int_0^{f_s} C_s df + C_L^* (f'_g - f_s) + C_0 (1 - f'_g) = C_0 \quad (\text{A3.2.})$$

Remplaçons C_s par $k C_L^*$ et dérivons par rapport au temps

$$k C_L^* df_s/dt + (f'_g - f_s) dC_L^*/dt + C_L^* df'_g/dt - C_L^* df_s/dt - C_0 df'_g/dt = 0 \quad (\text{A3.3.})$$

Soit

$$(k-1) C_L^* df_s/dt + (C_L^* - C_0) df'_g/dt + (f'_g - f_s) dC_L^*/dt = 0 \quad (\text{A3.4.})$$

En divisant par $(1-k) C_L^*$ et en utilisant l'expression de la sursaturation chimique $\Omega = (C_L^* - c_0) / (1-k) C_L^*$ nous obtenons :

$$-df_s/dt + \Omega df'_g/dt + (f'_g - f_s) d\Omega/dt = 0 \quad (A3.5.)$$

Au cours de la solidification la fraction solide réelle reste très petite devant la fraction de grain

$$f_s \ll f_g$$

Si nous négligeons f_s devant f'_g dans (A3.5.) nous obtenons :

$$d(-f_s + \Omega f'_g) / dt = 0 \quad (A3.6.)$$

l'expression $\Omega \cdot f'_g - f_s$ reste constante pendant la solidification.

A l'instant initial $f'_g = f_s = 0$, d'où :

$$f'_g = f_s / \Omega \quad (A3.7.)$$

Pour déterminer l'épaisseur de la couche de diffusion δ nous supposons, comme il est généralement admis, que le gradient de concentration à l'interface grain-liquide est la moitié de la couche δ . La densité de flux de soluté à la surface du grain s'écrit :

$$J = D (C_L^* - c_0) / (\delta/2) \quad (A3.8.)$$

Ecrivons un bilan de soluté à la surface du grain :

$$4\pi R_g^2 \cdot D (C_L^* - c_0) / (\delta/2) = 4\pi R_s^2 \frac{dR_s}{dt} C_L^* (1-k) - (4/3)\pi (R_g^3 - R_s^3) \frac{dC_L^*}{dt} \quad (A3.9.)$$

où R_s est le rayon équivalent du solide en formation.

divisons l'expression (A3.9.) par $(4\pi R_{tot}^3 / 3) \cdot C_L^* (1-k)$

$$(3f_g \cdot \Omega \cdot D / (\delta \cdot R_g/2)) = df_s/dt - (f_g - f_s) d\Omega/dt \quad (A3.10.)$$

Or la fraction f'_g reste toujours très voisine de f_g , l'expression

(A3.5.) peut aussi s'écrire :

$$\Omega \cdot df'_g/dt = df_s/dt - (f_g - f_s) \cdot d\Omega/dt \quad (A3.11.)$$

d'où

$$3f_g \cdot D \cdot \Omega / (\delta \cdot R_g/2) = \Omega \cdot df'_g/dt \quad (A3.12.)$$

or

$$df'_g/dt = d(R_g^3 / R_{tot}^3) / dt = (3R_g^2 / R_{tot}^3) dR_g/dt = 3f_g V / R_g \quad (A3.13.)$$

où V est la vitesse de croissance du grain.

Ainsi

$$3f_g \cdot D / (\delta \cdot R_g/2) = 3f_g \cdot V / R_g \quad (A3.14.)$$

d'où

$$\delta = 2D/V \quad (A3.15.)$$

Pour déterminer la fraction de grain fictive f'_g , écrivons l'équivalence entre le profil de concentration et une concentration constante C_L^* entre f_g et f'_g (Figure A3.2.)

$$(C_L^* - C_0)(f'_g - f_g) = \left(\int_{R_g}^{R_{tot}} (C_L - C_0) 4\pi r^2 dr \right) / \left((4/3)\pi R_{tot}^3 \right) \quad (A3.16.)$$

où C_L est la concentration du liquide en soluté au delà de R_g .

Pour simplifier faisons intervenir la couche de diffusion δ .

Pour R_g , C_L vaut C_L^* et pour $R_g + \delta$, C_L vaut C_0 .

C_L peut s'exprimer par :

$$C_L = -r(C_L^* - C_0)/\delta + C_L^* + R_g(C_L^* - C_0)/\delta \quad R_g \leq r < R_g + \delta \quad (A3.17.)$$

L'expression (A3.16.) s'écrit :

$$f'_g - f_g = (3/R_{tot}^3) \int_{R_g}^{R_g + \delta} (1 + (R_g - r)/\delta) r^2 dr \quad (A3.18.)$$

Soit :

$$f'_g - f_g = (3/R_{tot}^3) \left[(1 + R_g/\delta)(r^3/3) - r^4/(4\delta) \right]_{R_g}^{R_g + \delta} \quad (A3.19.)$$

$$f'_g - f_g = (3/R_{tot}^3) \left[(1 + R_g/\delta)((R_g + \delta)^3 - R_g^3) - \frac{1}{4\delta}((R_g + \delta)^4 - R_g^4) \right] \quad (A3.20.)$$

en développant nous obtenons :

$$f'_g - f_g = (3/R_{tot}^3) \left[\frac{1}{12}(R_g/\delta)(R_g + \delta)^3 - \frac{1}{12}((R_g^4)/\delta) + \frac{1}{12}(R_g + \delta)^3 - \frac{4}{12}R_g^3 \right] \quad (A3.21.)$$

Soit

$$f'_g - f_g = (1/4 R_{tot}^3) (6 R_g^2 \delta + 4 R_g \delta^2 + \delta^3) \quad (A3.22.)$$

en introduisant $f_g = R_g^3/R_{tot}^3$ nous aboutissons à l'expression :

$$f'_g - f_g = (f_g/4) (6 \delta/R_g + 4 \delta^2/R_g^2 + \delta^3/R_g^3) \quad (A3.23.)$$

Introduisons une variable

$$Z = \delta/R_g = 2D/(R_g \cdot V) \quad (A3.24.)$$

Nous obtenons :

$$f'_g = f_g (1 - 3Z/2 + Z^2 + Z^3/4) \quad (A3.25.)$$

En regroupant les expressions (A3.1.) (A3.7.) et (A3.25.) nous obtenons une expression de la fraction solidifiée réelle :

$$f_i = f_s/f_g = 2 f'_g/f_g = 2(1 - 3Z/2 + Z^2 + Z^3/4) \quad (A3.26.)$$

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- A. W. ADAMSON. Physical chemistry of surfaces. Interscience Publishers. New York. (1967).
- B. C. ALLEN. The surface tension of liquid transition metals at their melting point. Trans. A. I. M. E. 4227, 1175, (1963).
- A. M. ANTHONY. Les matériaux réfractaires. Dans Les hautes températures. G. CHAUDRON, F. THOMBE. Tome 2. Mesures physiques à hautes températures. Masson (1973).
- K. BECKER. Die Konstitution der Wolfram Carbide. Z. Elektrochem. 34, 640, (1928).
- R. BECKER, W. DÖRING. Ann. Physik. Kinetische Behandlung der Keimbildung im überstättigten Dämpfen. 24, 719-752, (1935).
- BIND, MACCARTHY. Penn. state. (1973): Cité par le J. C. P. D. S. (1986).
- W. G. BRADSHAW, C. O. MATHEWS. Properties of refractory materials : collected data and references. L. M. S. D. 2466. (1958). Cité par SHAFFER (1964).
- A. CALVERLEY. A determination of the surface tension of liquid tungsten by the drop weight method. Proc. phys. soc. 70B, 1040, (1957).
- H. S. CARSLAW, J. C. JAEGER. Conduction of heat in solids. Hillman and sons. (1959).
- B. CHAMPAGNE, R. ANGERS. Fabrication of powders by the rotating electrode process. Int. j. powder met. and powder tech. 16, 359, (1980).
- Y. A. CHANG. Thermal properties of tantalum monocarbide and tungsten monocarbide. Trans. A. I. M. E. 239, 1685-1689, (1967).
- A. CHRETIEN, W. FREUNDLICH. Nouveau traité de chimie minérale. P. PASCAL. Tome XIV. Chrome molybdène tungstène. 750, (1959).
- J. W. CHRISTIAN. The theory of transformations in metals and alloys. An advanced textbook in physical metallurgy. Pergamon Press. Oxford. (1965).
- A. R. COX, J. B. MOORE, E. C. VAN REUTH. On the rapid solidification of superalloys. Proc. of the 3rd internat. symp. on superalloys. Baton Rouge, LA. 45, (1976).
- D. DELAGE. Aspects électriques et thermiques de la fusion par induction en creuset froid. Thèse de docteur ingénieur. INP Grenoble. (1982).

R. T. DOLLOFF, R. V. SARA. W. A. D. D. tech. rep. 60-143. part II. (1961) Cité par R. P. ELIOTT (1965).

S. DUPERRIER. Pratique du chauffage électronique. Chiron. (1956).

R. P. ELIOTT. First supplement to Constitution of binary alloys. MacGraw-Hill. New York. (1965).

T. EPICIER, J. DUBOIS, C. ESNOUF, G. FANTOZZI. Identification de la phase bêta W2C type epsilon Fe2N dans l'hémicarbone de tungstène. C. R. acad. sc. 297, 215-218, (1983).

R. ERNST. Analyse du fonctionnement d'un générateur à triode destiné au chauffage par induction. R. G. E. 9, 667-673, (1981).

N. EUSTHATOPOULOS. Int. met. rev. 28, 189, (1983).

H. ESAKA. Dendrite growth and spacing in succinonitrile-acetone alloys. Thèse Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. (1986).

M. C. FLEMMINGS. Solidification processing. MacGraw-Hill. New York. (1974).

A. FOUILLE. Electronique à l'usage des ingénieurs. Dunod. (1959).

E. GEBHARDT, E. FROMM, U. ROY. Die Löslichkeit von Kohlenstoff in Molybdän, Wolfram und Rhenium. Z. Metallkde. 57, 732-736, (1966).

M. E. GLICKSMAN, R. J. SCHAEFER, J. D. AYERS. Dendritic growth - A test of theory. Met. trans. 7A, 1747-1759, (1976).

H. J. GOLDSCHMIDT, J. A. BRAND. The tungsten-rich region of the system tungsten-carbon. J. less-common met. 5, 181, (1963).

R. P. GOTON. High temperature differential thermal analyzer. U. S. Patent 3 084 534. (5 avril 1963).

G. GOUDET. Electronique industrielle. Eyrolles. (1959).

N. J. GRANT. Rapid solidification of metallic particulates. J. met. 35, 20, (1983).

P. GRIVET, R. LEGROS. Physique des circuits. Masson. (1960).

G. H. GULLIVER. Metallic alloys. Charles Griffin and Compagny limited. London. (1922). Cité par M. C. FLEMMINGS.

P. GUSTAFSON. Thermodynamic evaluation of the C-W system. Mater. sc. technol. 2, 653-658, (1986).

E. HALDER, A. ROÓSZ, H. E. EXNER, H. F. FISCHERMEISTER. Numerical calculation of the concentration distribution during the solidification of binary alloys allowing for dendrite arm coarsening. E. M. A. S. Strasbourg. 109-118, (1986).

M. HANSEN. Constitution of binary alloys. MacGraw-Hill. New York. (1960).

W. D. HARKINS, F. E. BROWN. Surface tension of water and benzene. J. am. chem. soc. 41, 419, (1919).

A. HÄRSTA, S. RUNDQVIST, J. O. THOMAS. A neutron powder diffraction study of W₂C. Acta chem. scand. A32, 891-892, (1978).

H. D. HEETDERKS, E. RUDY, T. ECKERT. A differential thermal analysis apparatus for high temperatures. High temperatures phase reactions in refractory carbides systems. Planseeber. Pulvermet. 13, 105, (1965).

J. P. HIRTH, G. M. POUND, G. R. ST PIERRE. Bubble nucleation. Met. trans. 1, 939, (1970).

M. HOCH. The specific heat of body-centered-cubic refractory metals. High t. high p. 1, 531-542, (1969).

D. J. HODKIN, P. W. SUTCLIFFE, P. G. MARDON, L. E. RUSSELL. Centrifugal shot casting : a new atomization process for the preparation of high-purity alloy powders. Powder met. 16, 277-313, (1973).

HOLCOMBE. USAEC. Oak Ridge, Y12 plant. Report Y1887. (1973). Cité par le J. C. P. D. S. (1986).

H. HOLLECK. Binäre und ternäre Carbide und Nitride der Übergangsmetalle und ihre Phasenbeziehungen. Inst. Material- und Festkörperforschung. Karlsruhe. KFK 3087 (1981).

G. P. IVANTSOV. Dokl. akad. nauk. SSSR. 58, 89, (1947). En russe. Cité par KURZ (1984).

J. C. P. D. S. Powder diffraction file. International centre for diffraction data. Swarthmore. Pennsylvania. (1986).

T. Z. KATTAMIS, J. C. COUGHLIN, M. C. FLEMMINGS. Influence of coarsening on dendrite arm spacing of aluminium-copper alloys. Trans. A. I. M. E. 239, 1504-1511, (1967).

W. M. KAYS, I. S. BJORKLUND. Heat transfer from a rotating cylinder with and without crossflow. 80, 70, (1958).

KIRK-OTHMER. Encyclopedia of chemical technology. Third edition. Vol. 23, 413-438, vol. 4, 81. John Wiley and sons. New York. (1983).

E. KRAINER, J. ROBITSCH. Röntgenographischer Nachweis des kubischen Wolfram-karbid in funkenerosiv bearbeiteten Hartmetallen und in reinen Wolfram-schmelzkarbiden. Planseeber. Pulvermet. 15, 46-56, (1967).

W. KURZ, D. J. FISHER. Fundamentals of solidification. Trans Tech Publications. Aedermannsdorf. (1984).

J. J. LANDER, L. H. GERMER. Plating molybdenum, tungsten and chromium by thermal decomposition of their carbonyl. Trans. A. I. M. E. 175, 648, (1948).

J. S. LANGER, H. MÜLLER-KRUMBHAR. Theory of dendritic growth. I. Elements of stability analysis. Acta met. 26, 1681, 1689, 1697, (1977)a.

J. S. LANGER H. MÜLLER-KRUMBHAR. Stability effects in dendritic crystal growth. J. cryst. growth. 42, 11, (1977)b.

J. S. LANGER. Instabilities and pattern formation in crystal growth. Rev. mod. phys. 52, 1, (1980).

G. LAUTZ, D. SCHNEIDER. Über die Superleitung in der Wolframkarbiden W₂C und WC. Z. Naturf. 16, 1368, (1961).

A. LAWLEY. Modern powder metallurgy science and technology. J. met. 38, 15, (1986).

L. S. LEVINSON. High-temperature heat content of tungsten carbide and hafnium carbide. J. chem. phys. 40, 1347-1348, (1967).

J. LECIEJEWICZ. A note on the structure of the tungsten carbide. Acta cryst. 14, 200, (1961).

J. LIPTON, W. KURZ, R. TRIVEDI. Rapid dendrite growth in undercooled alloys. Acta met. 35, 957-964, (1987).

B. LÖNNBERG, T. LUNDSTRÖM, R. TELLGREN. A neutron powder diffraction study of Ta₂C and W₂C. J. less-common met. 120, 239-245, (1986).

J. E. LOWTHER. Molecular orbital study of refractory metal carbides. I : electronic structure of TiC and WC. J. less-common met. 99, 291, (1984).

Metals Handbook. Ninth edition. Vol. 2. Properties and selection of nonferrous alloys and pure metals. American society for metals. Metal Park. Ohio. (1979).

H. MOISSAN. Recherches sur le tungstène. C. R. acad. sc. 123, 13-14, (1893).

N. MORTON, B. W. JAMES, G. H. WOSTENHOLM, D. C. B. HEPBURN. Superconductivity and the structure of W₂C. J. less-common met. 29, 423-426, (1972).

R. A. MUGELE, H. D. EVANS. Droplet size distribution in sprays. Ind. eng. chem. 43, 1317-1323, (1951).

W. W. MULLINS, R. F. SEKERKA. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy. J. appl. phys. 35, 444-451, (1964).

National Bureau of Standards. (U. S.) Monog. 21, (1984). Cité par le J. C. P. D. S. (1986).

G. W. ORTON. Phase transitions in the system tungsten-carbon. Trans. A. I. M. E. 230, 600, (1964).

H. PASTOR. Les carbures réfractaires. Document Ugine Carbone non publié. (1979).

W. PARRISH. Results of the International Union of Crystallography Precision Lattice-parameter Project. Acta cryst. 13, 838-849, (1960).

M. RAPPAZ, P. THEVOZ. Solute diffusion model for equiaxed dendritic growth : analytical solution. Proposé à Acta met. (janvier 1987).

E. RUDY, S. WINDISCH, J. HOFFMAN. A. F. M. L. T. R. 65 2. Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems. Part I. Related binary systems. Vol. VI. W-C system; supplemental informations on the Mo-C system. 1-156. Wright Patterson, Ohio. (1966)

E. RUDY, S. WINDISCH. Evidence for zeta Fe₂N-type sublattice order in W₂C at intermediate temperatures. J. am. ceram. soc. 50, 272-273, (1967).

E. RUDY. A. F. M. L. T. R. 65 2. Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems. Part V. Compendium of phase diagram data. 192-197. Wright Patterson, Ohio. (1969).

J. F. SACADURA. Initiation aux transferts thermiques. Techniques et documentation. (1978).

R. V. SARA. Phase equilibria in the system tungsten-carbon. J. am. ceram. soc. 48, 251-157, (1965).

E. SCHEIL. Z. Metallk. 34, 70 (1942). Cité par M. C. FLEMMINGS.

J. B. SEE, J. C. RUNKLE, T. B. KING. The desintegration of liquid lead streams by nitrogen jets. Met. trans. 4, 2669, (1973).

P. T. B. SHAFFER. Plenum Press Handbooks of high-temperature materials. Plenum Press. New York. 137-141, (1964).

J. A. SHERCLIFF. A textbook of magnetohydrodynamics. Chiron. (1965).

P. G. SIMPSON. Induction heating. Mac Graw-Hill. (1960).

C. E. STAUFFER. The measurement of surface tension by the pendant drop technique. J. phys. chem. 69, 1933, (1965).

H. F. STERLING, R. W. WARREN. High temperatures melting without contamination in cold crucibles. Metallurgia, 67, 301 (1963).

E. K. STORMS. A critical review of refractories. Report L. A. 2942. Los Alamos scientific laboratory. New Mexico. 83-105, (1964).

SWANSON, TATGE. J. C. Fel. Reports. (1951). Cité par le J. C. P. D. S. (1986).

P. SWARZKOPF, R. KIEFFER. Cemented carbides. The MacMillan Compagny. New York. (1960).

W. P. SYKES. A study of the tungsten-carbon system. Trans. am. soc. steel treat. 10, 968, (1930).

L. E. TOTH. Refractory materials. Vol 7. Transition metal carbides and nitrides. Academic press. (1971).

R. TRIVEDI, W. KURZ. Morphological stability of a planar interface under rapid solidification conditions. Acta met. 34, 1663-1670, (1986).

D. TURNBULL. Formation of crystal nuclei in liquid metals. J. appl. phys. 21, 1022, (1950)a.

D. TURNBULL. Kinetics of heterogeneous nucleation. J. chem. phys. 18, 198, (1950)b.

M. VOLMER, A. WEBER. Keimbildung in überstättigten Gebilden. Z. Physik Chem. 119, 277-301, (1926).

M. VOLMER. Über Keimbildung und Keimwirkung als Spezialfälle der heterogenen Katalyse. Z. Electrochemie. 35, 555, (1929).

J. P. WENTZELL. Metal powder production by vacuum atomization. J. vac. sc. and tech. 11, 1035, (1974).

R. D. WESTBROOK, R. L. SHEPARD. Carbon-carbon boron thermocouple. U. S. Patent 2 946 835. (26 juillet 1960).

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

1 Contexte technique	6
2 Objectifs de l'étude	7
3 Schéma de l'analyse	7

CHAPITRE 1 : LES PHASES DU SYSTEME CARBONE-TUNGSTENE ET LEURS EQUILIBRES

1 Les phases	10
2 Le tungstène	10
3 Le carbure de tungstène	11
4 Diagramme de phases carbone-tungstène	13
5 Le monocarbure de tungstène WC	17
6 L'hémi-carbure de tungstène W_2C	18
7 Le carbure cubique alpha WC_{1-x}	20

CHAPITRE 2 LE CHAUFFAGE PAR INDUCTION

1 Généralités	23
2 Equations de MAXWELL	23
3 Conducteur plan semi-infini, notion de la profondeur de pénétration	25
4 Puissance transmise dans un barreau cylindrique	27
5 Equipement	29
6 Fusion en creuset froid	33

CHAPITRE 3 OPTIMISATION DE LA FUSION EN CREUSET FROID APPLIQUEE AU MELANGE CARBONE-TUNGSTENE

1 Introduction	40
2 Résistivité du barreau extrudé	41
3 Fréquence de fonctionnement	52
4 Générateur	53
5 Géométrie du creuset froid	55
6 Fonctionnement	59
7 Bilan du changement de procédé de fusion	61

CHAPITRE 4 PROCEDES DE PULVERISATION D'ALLIAGES METALLIQUES FONDUS

1 Revue des différents procédés	63
---------------------------------	----

CHAPITRE 5 ANALYSE DE LA PULVERISATION PAR ROULEAU TOURNANTS

1 Le procédé	71
2 Surchauffe du métal liquide	71
3 Hauteur de coulée	72
4 Première étape de solidification	73
5 Mesure de la tension superficielle	73
6 Evaluation de la fraction solidifiée par le rouleau	79
7 Forme et taille des particules	81
8 Corrélation entre la taille moyenne des particules et les paramètres opératoires	83
9 Trajectoire des particules	85
10 Estimation de la vitesse de refroidissement	87
11 Remarques conclusives	90

CHAPITRE 6 MODELISATION DE LA SOLIDIFICATION DES GOUTTES

1 Schématisation du processus	92
2 Refroidissement de la goutte liquide	92
3 Nucléation	96
4 Croissance	101
5 Croissance à l'échelle du grain	106
6 Modélisation de la solidification	106
7 Résultats	109
8 Stabilité absolue	110
9 Maturation des branches de dendrites	110
10 Discussion	116
11 Conclusion	117

CHAPITRE 7 STRUCTURES METALLURGIQUES DES PRODUITS FONDUS

1 Introduction	119
2 Méthodes expérimentales	119
3 Structures métallurgiques	122
4 Discussion	135
5 Conclusions	142

CONCLUSION GÉNÉRALE	145
ANNEXE 1 ESTIMATION DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES	
1 Système carbone-tungstène	148
2 Azote	150
ANNEXE 2 FONCTION D'IVANTSOV ET APPROXIMATIONS	152
ANNEXE 3 CROISSANCE À L'ÉCHELLE DU GRAIN	154
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	158

FIGURES

1.1. Diagramme de phases W-C d'après SYKES 1930	13
1.2. Diagramme de phases W-C d'après DOLLOFF 1961	14
1.3. Diagramme de phases W-C d'après SARA 1965	15
1.4. Diagramme de phases W-C d'après RUDY 1969	16
1.5. Maille cristalline de WC d'après LECIEJEWICZ 1961	17
1.6. Structure type epsilon Fe_2N de alpha W_2C d'après YVON 1968	18
1.7. Sites de carbone dans la structure epsilon Fe_2N du W_2C d'après LÖNNBERG 1986	19
1.8. Carbure de tungstène cubique alpha WC_{1-x}	20
2.1. Répartition de la densité de courant efficace	26
2.2. Chauffage d'un barreau cylindrique	27
2.3. Fonction pi et khi	28
2.4. Schéma de principe du générateur apériodique à triode	29
2.5. Fonctionnement du thyristor	29
2.6. Le circuit résonnant	30
2.7. Principe de l'oscillateur à triode	31
2.8. Mesure du décrement logarithmique	34
2.9. Creuset sectorisé	35
2.10. Répartition des courants dans l'ensemble inducteur creuset charge	36
2.11. Effet de lévitation dans le fond du creuset	37
3.1. Extrusion du melange carbone tungstene	40
3.2. Résistivité des carbures de tungstène d'après PASTOR 1979	41
3.3. Formule chimique type des polysaccharides	43
3.4. Schéma de principe de la mesure de résistivité par la méthode à quatre électrode.	45
3.5. Schéma de principe de la mesure de résistivité à haute température	47
3.6. Evolution de la résistivité en fonction de la température	48
3.7. Clichés DEBYE-SCHERRER d'extrudés recuits	51
3.8. Représentation chématique de la fusion semi-continue de barreaux extrudés en creuset froid	60
4.1. Atomisation par gaz	64
4.2. Pulvérisation centrifuge	65
4.3. Procédé de solidification rapide	66
4.4. Dégazage sous vide	67

4.5. Répartition granulométrique obtenue pour différents procédés d'après LAWLEY 1986	68
5.1. Schéma de principe de la dispersion par rouleau tournant	71
5.2. Détermination de la tension superficielle par la méthode de la goutte pendante	74
5.3. Mécanisme de formation de la goutte	77
5.4. Micrographie électronique de la poudre obtenue par le rouleau tournant	81
5.5. Répartition granulométrique des sphérules de carbure de tungstène fondu, obtenues par le rouleau tournant	82
5.6. Trajectoire calculée des sphérules en fonction de leur diamètre	87
5.7. Trajectoire des sphérules liquides dans l'enceinte de refroidissement	89
6.1. Découpage de la goutte en coquilles	94
6.2. Distribution des températures dans la goutte liquide avant dispersion en l'absence de solidification	96
6.3. Nucléation d'un germe sur une particule solide à l'intérieur du bain	98
6.4. Sous-refroidissement chimique	101
6.5. Analyse des stabilités	103
6.6. Variations du sous-refroidissement global ΔT en fonction du nombre de PECLET thermique P_t	105
6.7. Découpage du grain en calottes	107
6.8. Vitesse de croissance et rayon de pointe des dendrites en fonction de l'intervalle de solidification en fin de chute ($t = 0,286$ s)	109
6.9. Diagramme de phases d'après RUDY 1969 et estimation des intervalles de solidification pour les compositions eutectiques	113
7.0. Micrographie optique des sphérules contenant 33,7 atomes % de carbone	122
7.1. Micrographie électronique d'un échantillon contenant 0,39 atomes % de carbone	124
7.2. Micrographie électronique d'un échantillon contenant 0,79 atomes % de carbone	124
7.3. Micrographie électronique d'un alliage contenant 25,3 atomes % de carbone	125
7.4. Diffractogramme d'une poudre d'alliage contenant 25,3 atomes % de carbone	126

7.5. Micrographie électronique d'un alliage contenant 24,3 atomes % de carbone refroidi lentement, 0,5 K/s	127
7.6. Micrographie électronique d'un alliage contenant 30,3 atomes % de carbone et refroidi lentement, 0,5 K/s	128
7.7. Micrographie électronique d'une sphérule contenant 33,7 atomes % de carbone	129
7.8. Micrographie électronique d'un alliage contenant 36,5 atomes % de carbone	131
7.9. Diffractogramme d'une sphérule contenant 37,4 atomes % de carbone	132
7.10. Micrographie électronique d'un échantillon contenant 39,4 atomes % de carbone	133
7.11. Micrographie électronique d'un échantillon contenant 41 atomes % de carbone	134
7.12. Thermogrammes d'alliages carbone-tungstène d'après SARA 1965	141
A3.1. Croissance du grain équiaxe	153
A3.2. Profil de concentration dans un grain équiaxe en cours de solidification	154

TABLEAUX

1.1. Structures cristallines du tungstène et des carbures de tungstène	10
1.2. Dureté des carbures d'après SCHWARZKOPF 1960	13
1.3. Pourcentage d'occupation des sites de carbone dans l'hémi-carbure d'après LÖNNBERG 1986	19
3.1. Résistivité et masse volumique des extrudés à température ordinaire	46
3.2. Calcul du rapport du rayon du barreau à la profondeur de pénétration pour un barreau de 10 mm	50
3.3. Importance du rapport de contre-réaction grille sur la puissance disponible du générateur	54
3.4. Caractéristiques géométriques des creusets froids étudiés	59
4.1. Caractéristiques des principaux procédés de pulvérisation	68
5.1. Mesure de la température de coulée de différents alliages carbone-tungstène	72
5.2. Effet de la hauteur de chute sur la pulvérisation	73
5.3. Mesure de la tension superficielle par la méthode de la goutte pendante	76
5.4. Evaluation des caractéristiques du refroidissement des sphérules au cours de leur trajectoire dans le gaz	88
6.1. Solidus et liquidus calculés d'après le diagramme de phases de RUDY 1969	112
6.2. Evaluation de l'espacement interdendritique et du temps de solidification en fonction de la composition en carbone	113
6.3. Caractéristiques calculées des effets de ségrégation	115
7.1. Liste des fiches du Joint Committee for Powder Diffraction Standards utilisées pour dépouiller les diffractogrammes de rayons X	121
7.2. Principales compositions étudiées et analyse des structures métallurgiques.	135
7.3. Evolution des paramètres de maille de la phase W_2C en fonction de la composition en carbone et de la vitesse de refroidissement	137

Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique
de Grenoble

Titre de l'ouvrage :

**FUSION EN CREUSET FROID ET PULVERISATION
DE CARBURE DE TUNGSTENE**

Nom de l'auteur : Pierre BRUNET

Etablissement : Institut National Polytechnique
de Grenoble

RESUME

La mise au point d'un procédé de fusion et de pulvérisation d'alliages carbone tungstène est retracée et analysée.

La fusion s'opère dans un four à induction à creuset froid sur des barreaux extrudés à partir du mélange des poudres. L'optimisation porte sur l'étude de la résistivité électrique des extrudés et sur la configuration géométrique du creuset froid. L'analyse souligne l'importance de la première étape de solidification dans le processus. Un modèle de solidification permet d'évaluer les vitesses de solidification, la périodicité des structures et les fractions de phase mineure.

La pulvérisation du métal liquide s'effectue sur un rouleau tournant. La structure métallurgique des produits obtenus (sphérules de 860 microns de diamètre) est discutée en fonction de la composition en carbone et de la vitesse de refroidissement.

MOTS CLES

Carbure de tungstène ; Frittage ; Creuset froid ; Modèles de solidification ; Analyse de structures.